



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**KORELATIVNÍ MĚŘENÍ KATODOLUMINISCENCE ZA
POUŽITÍ TECHNIK SEM A SPM**

CORRELATIVE MEASUREMENT OF CATHODOLUMINESCENCE USING SEM AND SPM TECHNIQUES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ondřej Černek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Jiří Spousta, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Ondřej Černek**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Jiří Spousta, Ph.D.**
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Korelativní měření katodoluminiscence za použití technik SEM a SPM

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Diplomová práce se bude zabývat komplexním problémem návrhu a přípravy sond hrotové mikroskopie, které by byly schopny pracovat v podmínkách vyskytujících se v komoře elektronového mikroskopu. Kromě běžně dostupných analytických technik, jakými jsou měření topografie a mechanických vlastností struktur, by tyto sondy měly umožňovat i měření katodoluminiscence vzorků vznikající po dopadu elektronů na jejich povrch. Detekce katodoluminiscence při současném korelativním měření pomocí elektronového mikroskopu (SEM) a sondové mikroskopie (SPM zařízením LiteScope spin-off firmy NenoVision), by umožnila komplexnější analýzu vlastností sledovaných struktur.

Cíle diplomové práce:

Provést rešerši technik měření katodoluminiscence užitím elektronových mikroskopů.
Navrhnout konstrukční řešení propojení optického vlákna z vakua komory elektronového mikroskopu do detektoru mimo komoru.
Navrhnout a otestovat SNOM sondu s možností měření katodoluminiscence za použití SPM LiteScope v rastrovacím elektronovém mikroskopu a provést pomocí ní korelativní měření.

Seznam doporučené literatury:

YACOBI, B.G. a D.B. HOLT. Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids. New York: Springer US, 1990. ISBN 978-0-306-43314-6.

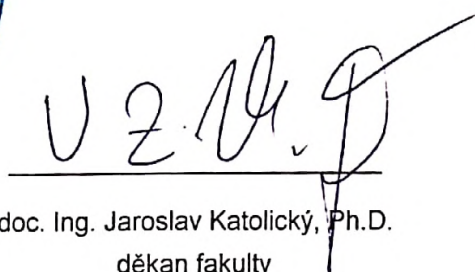
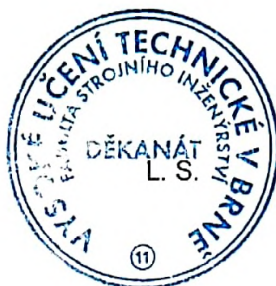
PELANT, I. a J. VALENTA. Luminiscenční spektroskopie: Objemové krystalické polovodiče. Praha: Academia, 2006. ISBN 80-200-1447-0.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21.

V Brně, dne 23. 10. 2020



prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu



doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Diplomová práca sa zaoberá kombinovaným použitím techník SEM a SPM za použitia optického vlákna, ktoré slúži k zberu katódoluminiscenčného signálu v tesnej blízkosti vzorky. Práca taktiež obsahuje rešeršnú časť, v ktorej je uvedený popis CPEM techniky, ďalej sú uvedené použité techniky potrebné pre úpravu optického vlákna, teoretický úvod do katódoluminiscencie a zaužívané techniky pre jej meranie. V praktickej časti sú diskutované získané výsledky meraní a problémy, ktoré nastali počas procesu úpravy optického vlákna, jeho použitia ako sondy SPM a pri samotnom meraní materiálov vykazujúcich katódoluminiscenciu.

Summary

The diploma thesis deals with the combined use of SEM and SPM techniques using optical fiber, which is used to collect the cathodoluminescent signal in close proximity to the sample. The thesis also includes a research section, which lists description of CPEM technique, the techniques used to modify the optical fiber, theoretical introduction to cathodoluminescence and techniques used to measure it. The practical part discusses the obtained measurement results and the problems that occurred in the process of modification of the optical fiber, its use as an SPM probe and in the measurement of cathodoluminescence active materials.

Klíčové slová

katódoluminiscencia, optické vlákno, SEM, SPM

Keywords

cathodoluminescence, optical fiber, SEM, SPM

ČERNEK, O. *Korelativní měření katodoluminiscence za použití technik SEM a SPM*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. 60 s. Vedoucí prof. RNDr. Jiří Spousta, Ph.D.

Prehlasujem, že táto diplomová práca na tému „Korelatívni měření katodoluminiscence za použití technik SEM a SPM“ bola mnou samostatne vypracovaná pod vedením prof. RNDr. Jiřího Spoustu, Ph.D., a že som uviedol všetky použité pramene a literatúru.

Ondrej Černek

Chcel by som v prvom rade poďakovať mojej rodine a kamarátom za poskytnutie zázemia, v ktorom som mohol dočasne zabúdnúť na náročné štúdium fyzikálneho inžinierstva. I keď niekedy pri vysvetľovaní zaujímavých fyzikálnych princípov som vás pristihol so zrejším výrazom nezáujmu na tvári. Mám vás veľmi rád.

Ďalej by som chcel veľmi poďakovať pánovi profesorovi Jiřímu Spoustovi za vedenie a technické opravy diplomovej práce, za nespočetné množstvo požičaných kníh, poskytnutých motivačných a náučných konzultácií, či už o fyzike alebo o živote, a sci-fi nápadov, ktoré vznikli počas našich diskusií v kafárne na Ústave fyzikálneho inžinierstva. Dúfam, že ešte veľa študentov bude mať rovnakú možnosť pracovať s vami na svojej záverečnej práci alebo výskume.

Veľká vďaka patrí taktiež ľuďom a spolužiakom z fyzikálneho ústavu a kolegom z firmy NenoVision, s.r.o, ktorí mi priamo i nepriamo pomohli pri tvorbe diplomovej práce, poskytli mikroskop LiteScope a množstvo užitočných rád, školení alebo vzoriek. Menovite by som chcel poďakovať Lukášovi Zezulkovi za plodnú spoluprácu v oblasti úpravy optických vlákien, doktorovi Michalovi Horákovi za odborné konzultácie v oblasti elektrónovej mikroskopie a katódoluminiscencie, doktorom Zdeňkovi Nováčkovi a Michalovi Paverovi za všeobecnú výpomoc s mikroskopom LiteScope a poskytnutie praktických rád, Katke Rovenskej a Ondřejovi Vyroubalovi za katódoluminiscenčné vzorky, doktorovi Petrovi Dvořákovi za všetky odporúčania a vypožičanie fotodetektorov, doktorovi Imrichovi Gablechovi za pomoc pri tvorbe parylénových vrstiev a Tomášovi Strapkovi a Dávidovi za motiváciu do ďalšieho štúdia na Ústave fyzikálneho inžinierstva. Taktiež som vďačný za to, že diplomová práca bola financovaná Technologickou agentúrou Českej republiky v projekte Vývoj in-situ techník pre charakterizáciu materiálov a nanoštruktúr, s reg. č. FW03010504.

A v neposlednom rade by som chcel poďakovať vedeniu fyzikálneho ústavu za vytvorenie najlepšieho odboru na fakulte, ktorý mi umožnil získať veľké množstvo vedomostí o prírode a kamarátov a vďaka ktorému som mohol vycestovať na stáž v rámci programu Erasmus+, ktorú som prežil s kolegom Silvestrom Stanislavom, za čo mu tiež ďakujem.

Ondrej Černek

Obsah

Úvod	3
1 Popis použitých techník	5
1.1 Korelatívna sondová a elektrónová mikroskopia	5
1.1.1 Mikroskop LiteScope	6
1.1.2 Princíp merania mikroskopu LiteScope a techniky CPEM	7
1.2 Katódoluminiscencia	9
1.2.1 Kvantitatívny popis tvorby CL signálu	12
1.2.2 Metódy spracovania CL signálu	15
1.3 Proces depozície parylénu	19
1.4 Iónové naprašovanie	21
2 Optické vlákno	23
2.1 Použitie optického vlákna v rastrovacej optickej mikroskopii v blízkom poli	23
2.2 Parametre použitého optického vlákna	26
3 Získané praktické výsledky	27
3.1 Návrh vyvedenia optického vlákna z vákua do detektoru	27
3.2 Výroba sondy s optickým vláknom pre CPEM techniku	29
3.2.1 Príprava ladičiek a tvorba nevodivej vrstvy	29
3.2.2 Leptanie optických vlákien v HF	30
3.2.3 Lepenie optických vlákien na ladičky	32
3.2.4 Naprášenie zlatej vrstvy	33
3.2.5 Úprava sondy pre SPM LiteScope	34
3.2.6 Vytvorenie apertúry na hrote optického vlákna	34
3.3 Meranie CL rôznymi prístupmi	37
3.3.1 Meranie CL nepokoveným optickým vláknom	38
3.3.2 Meranie CL pokoveným optickým vláknom bez apertúry	42
3.3.3 Meranie CL pokoveným optickým vláknom s apertúrou	45
Záver	51
Použité zdroje	53
Zoznam skratiek	59

Úvod

Čo je to realita? Jednoduchá otázka filozofického charakteru, nad ktorou je možné polemizovať dlhé hodiny. Každopádne nemohúc určiť jej konkrétny alebo abstraktný charakter sa ľudstvo snaží aspoň pochopiť, čo túto realitu sprevádza. Vytvárajú ju fyzikálne, biologické, chemické, alebo prípadne z pohľadu človeka perceptívne javy, ktoré v každom okamihu jej priebeh navyše aj menia. Spomenutým javom sa ľudia venujú už odpradávna, pričom ich pochopenie vyžaduje niekedy nemalé úsilie i tých najschopnejších. Od starovekého Grécka, v ktorom Archimedes, Hippokrates a ďalší pokladali základy vedných odborov, cez raný novovek, kedy svojimi myšlienkami prispeli vo veľkej miere aj veľikáni ako napríklad Leonardo da Vinci alebo Isaac Newton, až po modernú dobu vznikali nové teórie o porozumení realite a svetu okolo nás. Postupom času, vďaka sofistikovaným teóriám aplikovaným v technológiach, je možné skúmať spomenuté javy ešte viac do hĺbky a získavať nové poznatky, ktoré dovtedy boli zahalené rúškom tajomstva. Avšak v každom prípade, aj napriek vytvoreným teóriám, sú najlepším učiteľom skúsenosti a nie učenie sa prostredníctvom skresleného pohľadu niekoho iného [1].

Fyzikálne javy sú v dnešnej modernej dobe dokonca skúmané až na atomárnej úrovni. Zariadenia, ktoré umožňujú výskum na tejto úrovni, dokážu zobrazovať realitu pomocou rôznych fyzikálnych princípov založených na osvedčených teóriách. Môže sa jednať o zobrazovanie usporiadania atómov v kryštáloch, všeobecne v pevných látkach, pomocou röntgenového žiarenia. Alebo je možné získať podobné informácie i inými spôsobmi, a to pomocou dopadajúcich elektrónov v elektrónovej mikroskopii alebo použitím atomárne ostrého hrotu v rastrovacej sondovej mikroskopii.

Posledným dvom spomenutým technikám je venovaná aj táto diplomová práca, ktorá má za cieľ prispieť k možnosti charakterizácie pevných látok, predsa však nie až na atomárnej úrovni. Pomocou špeciálne vyvinutého rastrovacieho sondového mikroskopu LiteScope of firmy NenoVision, s.r.o., ktorá je spin-offom Vysokého učenia technického v Brne (VUT) a Stredoeurópskeho technologického inštitútu (CEITEC, *Central European Institute of Technology*), je možné kombinovať tieto techniky. Týmto spôsobom je charakterizácia pevných látok urýchlená a navyše poskytuje viac informácií. Avšak týchto informácií môže byť získaných ešte viac, a to konkrétne ako látka reaguje s dopadajúcimi elektrónmi. Môže byť napríklad zdrojom žiarenia s vlnovou dĺžkou v oblasti ultrafialového, viditeľného a blízkeho infračerveného spektra; tento jav sa nazýva katódoluminiscencia. Možnosť merania aj tejto informácie, respektíve signálu, ktorý je produktom tohto javu, spolu s ostatnými, by umožnila komfortnú charakterizáciu pevných látok za použitia mikroskopu LiteScope v rôznych vedných odboroch.

Predložená diplomová práca je vývojového charakteru a z malej časti nadväzuje i na bakalársku prácu autora [2]. Výsledky získané počas tejto práce budú prípadne využité v komerčnej sfére.

1 Popis použitých techník

V tejto časti sú uvedené poznatky a informácie potrebné pre pochopenie základných teoretických princípov jednotlivých použitých techník. V úvode je opísaná korelatívna sondová a elektrónová mikroskopia (1.1), ktorá je, v porovnaní s ostatnými spomenutými technikami, hlavným ťažiskom tejto diplomovej práce. V stručnosti je uvedený popis jej princípu fungovania a jej výhody, prípadne parametre mikroskopu, pomocou ktorého je realizovaná. V ďalšej časti sú uvedené hlbšie poznatky o katódoluminiscencii (1.2), ktorá vzniká po interakcii dopadajúcich elektrónov na vzorku vykazujúcu práve tento jav. Existuje množstvo známych techník skúmajúcich katódoluminiscenciu a pochopenie ich princípov je v zásade potrebné. Technikám spomenutým v závere teoretickej časti, menovite depozícii parylénových vrstiev (1.3) a naprašovaniu iónovým zväzkom (1.4), je kladená tiež vysoká dôležitosť. Pri tvorbe či už vodivých alebo nevodivých vrstiev pri výrobe špeciálnych SPM sond môže nastať množstvo základných problémov, a preto je nutné sa najprv s týmito technikami dôkladne oboznámiť.

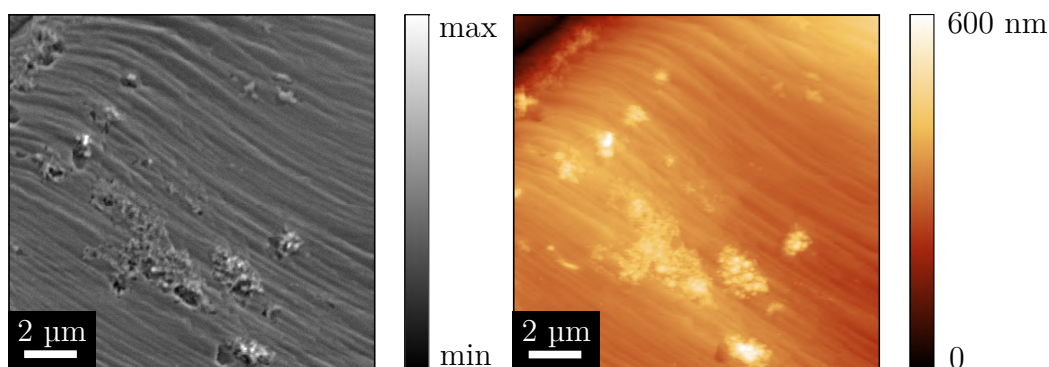
1.1 Korelatívna sondová a elektrónová mikroskopia

Technika rastrovacej sondovej mikroskopie (SPM, *Scanning Probe Microscopy*) použitá v kombinácii s rastrovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) predstavuje veľmi silný nástroj pre charakterizáciu topografie vzorky, jej materiálového zloženia a prípadných ďalších fyzikálnych vlastností [3].

Použitie oboch techník súčasne má z praktického hľadiska viacero výhod. Napríklad sa môže jednať o jednoduchú a presnú navigáciu sondy SPM za použitia elektrónového mikroskopu, ktorá je v niektorých prípadoch kľúčová [4], zatiaľ čo navigácia sondy za použitia klasickej optickej mikroskopie môže byť limitujúca. Ďalšou výhodou je samotné meranie, počas ktorého je vzorka charakterizovaná dvoma odlišnými technikami súčasne na rovnakom mieste, čím sa zároveň výrazne skracuje čas potrebný k jej charakterizácii. Výstupom merania korelatívnej sondovej a elektrónovej mikroskopie (CPEM, *Correlative Probe and Electron Microscopy*) je materiálový kontrast meranej oblasti vzorky získaný pomocou elektrónového mikroskopu a signál získaný pomocou SPM (obr. 1.1).

Existuje veľký počet SPM techník, ktoré sa od seba odlišujú najmä použitím rôznych typov sond, prípadne spracovaním rôznych typov signálu [5]. Môže ísť napríklad o amplitúdové alebo frekvenčné zmeny elektrického napätia alebo kmitania sondy, veľkosť meraného elektrického prúdu alebo dokonca svetelnej intenzity. Meraním týchto signálov je možné charakterizovať interakciu sondy SPM so vzorkou, čím sa dajú zistiť jej rôzne fyzikálne vlastnosti. Podľa merania týchto rôznych vlastností je rastro-

vacía sondová mikroskopia delená na ďalšie techniky, ako je napríklad mikroskopia atomárnych síl (AFM, *Atomic Force Microscopy*), rastrovacia tunelovacia mikroskopia (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*), rastrovacia optická mikroskopia v blízkom poli (SNOM, *Scanning Near-field Optical Microscopy*), mikroskopia magnetických síl (MFM, *Magnetic Force Microscopy*) a ďalšie [5].



Obr. 1.1: Výstup merania technikou CPEM: vľavo je signál získaný pomocou SEM za použitia detektoru sekundárnych elektrónov; vpravo je nameraná topografia vzorky pomocou mikroskopu atomárnych síl. Pri meraní boli použité zariadenia SEM Vega2 od firmy TESCAN Brno, s.r.o., a SPM LiteScope, vyvinutý firmou NenoVision, s.r.o.

1.1.1 Mikroskop LiteScope

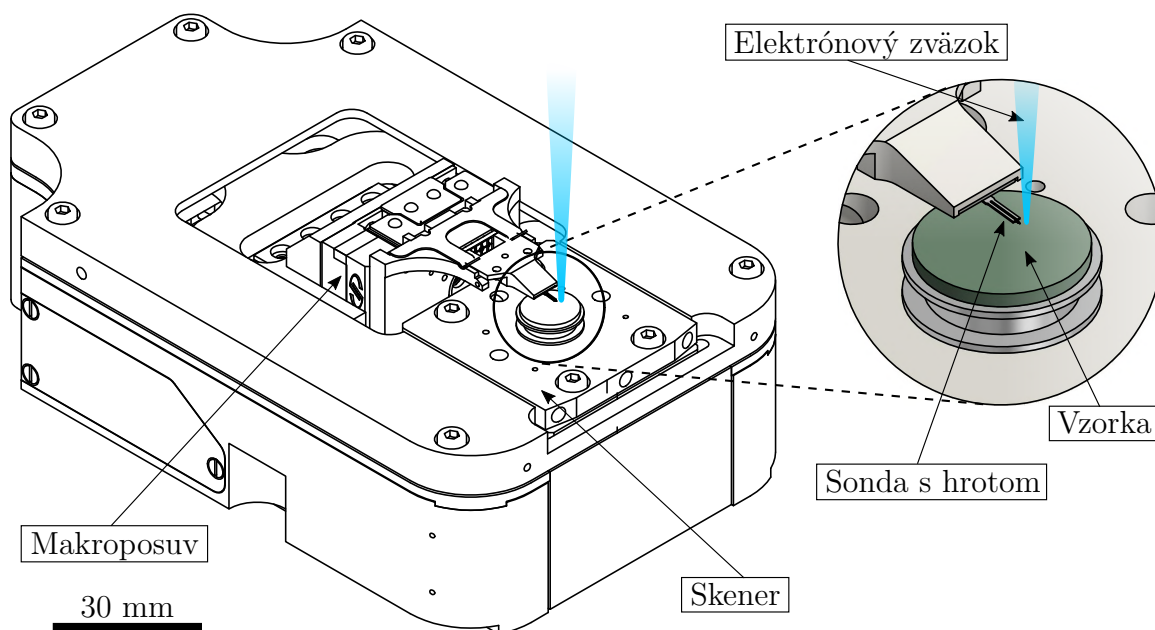
Predošlá časť bola venovaná úvodu do CPEM techniky. Avšak je nutné venovať sa aj praktickej realizácii tejto techniky. V prvom rade je potrebné stručne opísať rastrovací sondový mikroskop LiteScope vyvinutý firmou NenoVision, s.r.o., pomocou ktorého je možné CPEM techniku realizovať. Mikroskop je zložený z dvoch častí. Prvá časť je meracia jednotka (obr. 1.2), ktorú je možné vložiť do väčšiny vákuových komôr elektrónových mikroskopov. Jej kompatibilita s vákuovými komorami spočíva v jej pomerne malej veľkosti a nízkej hmotnosti, ktorá sa pohybuje okolo 650 gramov [6].

Meracia jednotka je prepojená s riadiacou jednotkou, ktorá sa nachádza mimo vákuovej komory. Táto jednotka zbiera a spracováva signál z meracej jednotky, ktorý následne používa pre vykreslenie topografie vzorky, respektíve pre mapovanie inej fyzikálnej veličiny.

Po vložení meracej jednotky mikroskopu LiteScope do komory elektrónového mikroskopu a upevnení na manipulátor je nutné vložiť vzorku a sondu do určených držiakov meracej jednotky. Vzorka s držiakom je upevnená na skeneri pomocou stavacej skrutky a sonda je uchytená v držiaku sondy (obr. 1.2). Mikroskop LiteScope pracuje prevažne s takzvanými samo-snímacími sondami. Tieto sondy pracujú na rôznych princípoch, môže ísť napríklad o detekciu zmien frekvencie a amplitúdy kmitajúcej časti sondy, prípadne detekciu zmeny odporu vo Wheatstonovom mostíku¹ [7].

Nakoľko je mikroskop LiteScope primárne vyvinutý pre meranie metódou CPEM, je možné ho obsluhovať i na atmosfére bez použitia vákuovej komory elektrónového mikroskopu. Avšak v tomto prípade je získavaný iba SPM signál.

¹Elektrický obvod zložený zo štyroch odporových vetví, ktorý je najčastejšie používaný na meranie elektrického odporu [8].



Obr. 1.2: Popis meracej jednotky mikroskopu LiteScope a detail, ktorý znázorňuje meranie metódou CPEM. S láskavým dovolením firmy NenoVision, s.r.o.

1.1.2 Princíp merania mikroskopu LiteScope a techniky CPEM

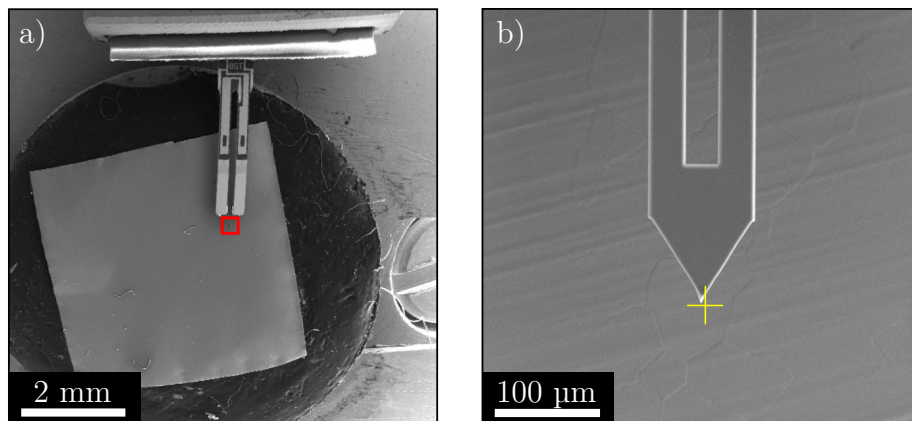
Zobrazovanie elektrónovým mikroskopom umožňuje navigáciu celej meracej jednotky mikroskopu LiteScope voči dopadajúcemu elektrónovému zväzku (obr. 1.3a) a navyše jednoduchú navigáciu sondy k požadovanej oblasti vzorky (obr. 1.3b). Pohyb meracej jednotky je uskutočnený manipulátorom v komore elektrónového mikroskopu a pohyb sondy voči vzorky stick-slip motormi², ktoré umožňujú takzvaný makroposuv (viď žltú časť na obr. 1.2).

Po určení miesta vzorky, ktoré má byť následne zmerané, je sonda priblížená k jej povrchu na vzdialenosť desiatok až stoviek mikrometrov použitím stick-slip motorov. Ide o bezpečnú vzdialenosť, pri ktorej manipulácia so sondou zaručuje jej nepoškodenie. V ďalšom kroku je nutné priblížiť sondu, respektíve jej hrot pre snímanie topografie vzorky, do vzdialenosti niekoľko desiatok až stoviek nanometrov ku vzorky. V tejto vzdialenosti je interakcia medzi hrotom sondy a vzorkou merateľná. Priblíženie je uskutočnené pomocou skeneru (obr. 1.2) a stick-slip motormi v niekoľkých cykloch.

Interakcia medzi hrotom sondy a vzorkou vytvára merateľný SPM signál, ktorý pomocou spätnej väzby udržiava hrot sondy v blízkosti povrchu vzorky. Hneď ako je táto interakcia merateľná, je možné spustiť rastrovanie v dvoch osiach, ktoré je vykonávané skenerom. Počas rastrovania je sonda v statickej polohe a vzorka sa pohybuje voči nej, týmto spôsobom vzniká obraz SPM signálu. Obraz je postupne vytvorený z jednotlivých bodov, ktorým boli priradené hodnoty SPM signálu v danom momente, keď sa hrot sondy nachádzal práve nad týmito bodmi. Meranie je možné regulovať pomocou

²Jedná sa o precízne lineárne vedenia, ktorých pohyb je realizovaný veľmi rýchlou deformáciou piezokeramiky a jej následnou pomalou relaxáciou. Týmto spôsobom je v prvej fáze deformácie prekonávané statické trenie medzi pohyblivou časťou a prítlačným členom, ktorého pohyb je uskutočnený práve deformáciou piezokeramiky [9].

rýchlosti rastrovania a PI regulátorom³, ktorý upravuje rýchlosť reakcie sondy počas merania na okamžité výchylky meranej fyzikálnej veličiny [10]. Nastavenie týchto parametrov určuje v konečnom dôsledku ostrosť a fyzikálnu správnosť získaného obrazu SPM signálu.



Obr. 1.3: Záber na sondu so vzorkou získaný pomocou SEM Vega2: a) navigácia SPM mikroskopu pri minimálnom zväčšení; b) navigácia sondy voči vzorke, ide o detail oblasti označenej červeným štvorcom. Žltý kríž zobrazuje miesto dopadu elektrónov, ktoré voči hrotu sondy zostáva v tomto prípade nemenné, prevzaté z [2].

Pri použití techniky CPEM je nutné v prvom kroku prepojiť napäťový výstup z detektoru elektrónového mikroskopu so vstupným kanálom riadiacej jednotky mikroskopu LiteScope. Týmto spôsobom sa umožní získať signál z elektrónového mikroskopu a pracovať s ním v softvéri určenému pre ovládanie mikroskopu LiteScope. Ďalej je potrebné v prípade použitia CPEM techniky určiť miesto dopadajúceho elektrónového zväzku v blízkosti sondy a nastaviť jeho statickú polohu voči tubusu elektrónového mikroskopu, čiže rastrovanie zväzkom neprebíha. Vzďialenosť miesta dopadu zväzku a hrotu sondy je najčastejšie v rádoch stoviek nanometrov až jednotiek mikrometrov (obr. 1.3b). V prípade statického elektrónového zväzku je napäťový signál z výstupu detektoru konštatný. Až po spustení rastrovania skenerom, na ktorom je vložený držiak so vzorkou, je zaznamenávaný obraz tohto signálu, kde každému bodu prislúcha hodnota napätia vyčítaná z detektoru. Počas merania sú postupne získavané dva obrazy: jeden je SPM signál meraný pomocou hrotu sondy a mikroskopu LiteScope a druhý je signál z detektoru elektrónového mikroskopu [3]. Oba obrazy sú voči sebe posunuté práve o vzdialenosť medzi miestom dopadu elektrónového zväzku a hrotu sondy SPM. Ovládací softvér mikroskopu LiteScope umožňuje veľmi jednoducho tieto obrazy posunúť a upraviť tak, aby jednotlivé body v oboch obrazoch odpovedali rovnakému miestu (obr. 1.1) [3].

Bližšie informácie o inštalácii SPM LiteScope do elektrónového mikroskopu, jeho aplikáciách v materiálových vedách alebo zobrazovacích režimoch je možné dohľadať napríklad v [11, 12].

³Proporcionálne-integračný (PI) regulátor používa pre reguláciu odchýlky od požadovanej hodnoty veličinu, ktorá je úmerná práve tejto odchýlke a jej integrálu [13].

1.2 Katódoluminiscencia

Jedným z javov, ktorý sprevádza interakciu dopadajúcich elektrónov na povrch pevnej látky (napríklad polovodičov, anorganických fosforov alebo organických molekúl), okrem mnohých ďalších, je katódoluminiscencia (CL, *Cathodoluminescence*). Pochope nie tohto javu je pri snahe o jeho samotné meranie pomocou techniky CPEM fundamentálne. Opisu CL a spracovaniu tohto signálu rôznymi technikami je preto venovaná obsiahla časť.

Dopad elektrónov má za následok výmenu ich energie s pevnou látkou (excitácia), ktorá vďaka tejto nadobudnutej energii môže emitovať fotóny. Jedná sa o jeden z mnohých prípadov všeobecnejšieho javu luminiscencie. V závislosti od toho, ako látka pred emisiou fotónov nadobudla energiu, sa delí luminiscenčný proces, napríklad, na fotoluminiscenciu (dopadajúcimi fotónmi), spomenutú katódoluminiscenciu (dopadajúcimi elektrónmi), chemiluminiscenciu (nadobudnutím energie chemickou reakciou) a elektroluminiscenciu (použitím elektrického poľa) a iné ďalšie [14].

Luminiscencia sa však spravidla delí aj na fluorescenciu a fosforescenciu, ktoré sa líšia dobou medzi excitačným procesom a následnou emisiou fotónov, ktorá je určená práve prechodom elektrónov z vyšších energetických stavov do nižších (prípadne do základného energetického stavu). Ak emisia fotónov po excitácii nastáva v časovej dobe kratšej ako 10^{-8} s, jedná sa o fluorescenciu. Keď emisia fotónov nastáva v dlhšej časovej dobe ako fluorescencia (viac ako 10^{-8} s, môže ísť dokonca až o minúty alebo hodiny), tento jav sa nazýva fosforescencia. V tomto prípade prechody elektrónov po excitácii prebiehajú prostredníctvom metastabilných energiových stavov. Materiály vykazujúce fosforescenciu sa nazývajú fosfory a používajú sa, napríklad, ako zdroje žiarenia v CRT (*Cathode-ray Tube*) obrazovkách [14].

V anorganických fosforocho luminiscencia vo všeobecnosti vzniká vďaka nečistotám alebo stochiometrickému prebytku jednej zo zložiek v materiáli, takzvaným aktivátorom. V polovodičoch vzniká spravidla žiarivou rekombináciou párov elektrón-diera prechodmi medzi vodivostným a valenčným pásom alebo v páse zakázaných energií, a to napríklad skrz donorové a akceptorové hladiny alebo pri nízkych teplotách zánikom excitónu (viazaný stav páru elektrón-diera pri nízkych teplotách). Prechod elektrónu nastáva medzi počiatočným stavom s energiou E_i a konečným stavom s energiou E_f . Energia, respektíve frekvencia ν , respektíve vlnová dĺžka λ , emitovaného fotónu, ktorý môže sprevádzať prechod elektrónu, je daná rozdielom týchto energií:

$$h\nu = hc/\lambda = |E_f - E_i|, \quad (1.1)$$

kde h je Planckova konštanta a c je rýchlosť svetla vo vákuu. U veľkej časti materiálov so širokým pásom zakázaných energií sa jedná o fotón z oblasti viditeľného spektra (s vlnovou dĺžkou približne od 400 do 700 nm a s energiou približne od 3,1 do 1,8 eV) alebo z blízkej infračervenej oblasti (tab. 1.1) [15].

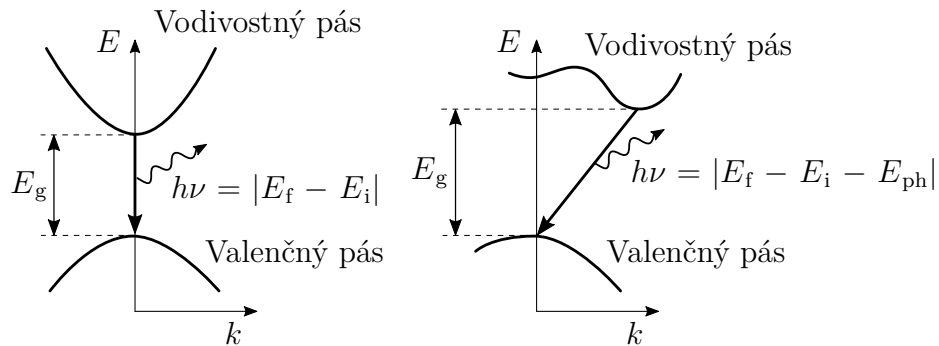
V prípade prechodu elektrónu medzi vodivostným a valenčným pásom v látke zodpovedá energia vyžiarená fotónom približne šírke zakázaného pásu E_g ; jedná sa o intrinsickú luminiscenciu. Ak ide o defekty v kryštálovej štruktúre látky (napríklad atómy nečistôt), ktoré sú zodpovedné za luminiscenciu, ide o extrinsický typ luminiscencie a energia emitovaného fotónu súvisí práve s týmto typom defektu [16].

Počas energiových prechodov elektrónov v látke musí byť energia a hybnosť ($\hbar\mathbf{k}$,

kde \hbar je redukovaná Planckova konštanta a \mathbf{k} je vlnový vektor) systému zachovaná. Ak sa minimum vodivostného pásu a maximum valenčného pásu v polovodiči nachádzajú v rovnakej hodnote vlnového vektora, prechody elektrónov sú priame (obr. 1.4), t. j. nastávajú vo vertikálnom smere a jedná sa o polovodič s priamym typom prechodu. V týchto materiáloch sú najpravdepodobnejšie prechody práve v okolí minima vodivostného a maxima valenčného pásu. Ak sa extrémny vodivostného a valenčného pásu nevyskytujú v rovnakej hodnote vlnového vektora, jedná sa o nepriame prechody elektrónov (obr. 1.4). Pre zachovanie hybnosti je nutné, aby u nepriameho prechodu participoval aj fonón. Keďže tento proces vyžaduje navyše aj fonón, predstavujúci kvantum vibračnej energie kryštálovej mriežky látky, je oveľa menej pravdepodobný ako priamy prechod a emisia fotónov je pomerne slabá [16]. V tabuľke 1.1 sú uvedené aj typy prechodov jednotlivých polovodičov.

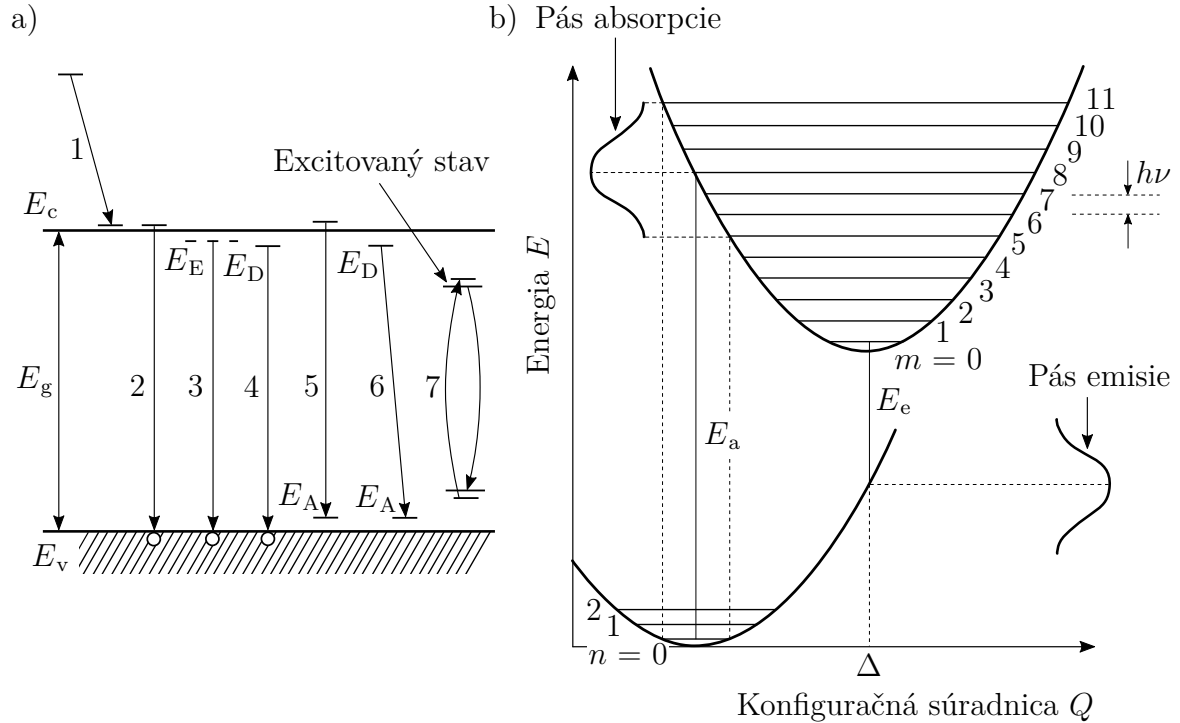
Tabuľka 1.1: Šírky zakázaného pásu energií elektrónov E_g niektorých anorganických pevných látok pri teplotách 0 K a 300 K a im prislúchajúce typy prechodov medzi vodivostným a valenčným pásom; prevzaté a upravené z [15].

Pevná látk	E_g (0 K) (eV)	E_g (300 K) (eV)	Typ prechodu
Ge	0,74	0,66	nepriamy
Si	1,17	1,12	nepriamy
C (diamant)	5,49	5,47	nepriamy
InP	1,42	1,35	priamy
GaAs	1,52	1,42	priamy
AlSb	1,68	1,58	nepriamy
GaP	2,34	2,26	nepriamy
AlP	2,50	2,43	nepriamy
GaN	3,50	3,36	priamy



Obr. 1.4: Schéma priameho (vľavo) a nepriameho (vpravo) energiového prechodu elektrónu v polovodiči medzi počiatočným stavom s energiou E_i a konečným stavom s energiou E_f . V prípade nepriameho prechodu je nutné, aby sa ho zúčastnil aj fonón s energiou E_{ph} ; prevzaté z [15].

Na obrázku 1.5a sú schématicky znázornené možné typy žiarivých prechodov elektrónov v pásovej štruktúre polovodiča. Prechody nastávajú v rámci valenčného a vodivostného pásu alebo rôznych hladín vzniknutých napríklad dopovaním polovodičového materiálu.



Obr. 1.5: a) Diagram prechodov elektrónov medzi vodivostným (E_c) a valenčným pásom (E_v), excitónovými (E_E), donorovými (E_D) a akceptorovými (E_A) hladinami v polovodiči; b) diagram pre žiarivé (vo všeobecnosti optické) prechody elektrónov podľa Franckovho-Condonovho princípu s príslušným absorpčným (s maximom pri energii E_a) a emisným pásom (s maximom pri energii E_e), nežiarivé prechody elektrónov sú možné skrz priesečník potenciálových kriviek; prevzaté z [15].

Proces 1 je prechod elektrónu v rámci vodivostného pásu. V tomto prípade je elektrón najprv vybudенý vysoko nad hranu pásu a postupne nadobúda stav termálnej rovnováhy v kryštalickej mriežke. Tento termalizačný proces môže viesť k fotónovej emisii asistovanej emisiou fonónu alebo pravdepodobnejšie iba samotnej fonónovej emisii.

Proces 2 predstavuje medzipásový prechod, ktorý je zodpovedný za intrinsickú luminescenciu. V tomto prípade ide o rekombináciu medzi elektrónom vo vodivostnom pásu a dierou vo valenčnom pásu a následnú emisiu fotónu o energii $h\nu \cong E_g$. Keďže táto rekombinácia prebieha v stavoch v blízkosti hrán pásov, má emisia vďaka termálnej distribúcii stavov elektrónov a dier vo všeobecnosti široké spektrum.

Proces 3 je zánik excitónu, ktorý je možné pozorovať pri nízkych teplotách, kedy je kT (k je Boltzmannova konštanta a T je termodynamická teplota), veličina charakterizujúca termálnu energiu mriežky, nižšia ako energia excitónovej väzby, ktorá môže mať dokonca desiatky meV. Všetky rozpady excitónov (voľné alebo viazané na nečistotu) sú zahrnuté v tomto prechode.

Procesy 4, 5 a 6 sú dôsledkom lokalizovaných stavov nečistôt alebo prímiesových atómov (napríklad donorov a akceptorov) v pásu zakázaných energií. Ako bolo už spomenuté, tieto prechody sú zodpovedné za extrinsickú luminescenciu a tvoria najväčšiu

časť zo všetkých žiarivých procesov vo väčšine materiálov vykazujúcich luminiscenciu.

Proces 7 predstavuje excitáciu a žiarivú deexcitáciu nečistoty s neúplnými vnútornými elektrónovými obalmi; môže ísť napríklad o ióny prvkov vzácnych zemín alebo prechodných kovov [15].

Princípy elektrónových prechodov už boli popísané, avšak treba ešte popísať tvar absorpčných a emisných luminiscenčných spektier. Ten môže byť získaný z modelu používajúceho takzvanú konfiguračnú súradnicu Q^4 (obr. 1.5b). Jedná sa o schématickú reprezentáciu prechodov elektrónu v systéme. V jednoduchosti uvažujme prípad, keď je stav $n = 0$ (spodná potenciálová krivka) za teploty 0 K obsadený elektrónom, potom môže nastať prechod do excitovaného stavu (horná krivka) iba z tohto miesta. Optický prechod elektrónu nastáva vo vertikálnom smere; čo je označované aj ako Franckov-Condonov princíp [16]. Pri absorpcii prechádza elektrón zo stredu stavu $n = 0$ do excitovaného stavu $m = 8$. Vertikálna projekcia okrajov stavu $n = 0$ pri spodnej krivke až k hornej definuje šírku absorpčného pásu, ktorého tvar udáva pravdepodobnostné rozdelenie prechodov elektrónu do jednotlivých pozícií. Po absorpcii elektrón postupne prechádza do stavu $m = 0$ termalizačným procesom, následne môže nastať jeho žiarivý prechod na spodnú krivku a analogickou projekciou (pri nemennej hodnote Δ konfiguračnej súradnice Q) je rovnako definovaný aj pás emisie. Podrobnejšie informácie o tomto modeli je možné získať napríklad v literatúre [15, 16, 17].

1.2.1 Kvantitatívny popis tvorby CL signálu

Matematický popis tvorby CL uvedený v tejto podkapitole je publikovaný a hlbšie diskutovaný v literatúre [15].

Excitácia dopadajúcimi elektrónmi môže generovať rádovo oveľa viac voľných nosičov náboja v anorganickej pevnej látke, respektíve v polovodiči, ako svetelná excitácia pri fotoluminiscencii. Konkrétne môže ísť o vytvorenie až tisícov párov elektrón-diera pri dopade jedného elektrónu s energiou desiatok keV, zatiaľ čo pri fotoluminiscencii jeden fotón vygeneruje iba jeden pár. Tvorba týchto párov nastáva v excitačnom objeme, ktorý vzniká v dôsledku relatívne veľkých penetračných hĺbok dopadajúcich elektrónov a ich chaotickému rozptylu pod povrchom bombardovanej látky. Excitačný objem môže spravidla dosahovať niekoľko mikrometrov v priemere (obr. 1.6) a vďaka tomu môže byť CL signál použitý aj pre hĺbkovú analýzu vzorky.

Po dopade elektrónov však okrem vzniknutých párov elektrón-diera, ktorých rekombinácia môže byť sprevádzaná katódoluminiscenciou, vznikajú rôzne ďalšie signály; môže ísť napríklad o sekundárne elektróny, Augerove elektróny, RTG žiarenie a tak ďalej. Tieto signály môžu byť využité pri charakterizácii v elektrónovej mikroskopii alebo rôznych iných mikroskopických a spektroskopických technikách.

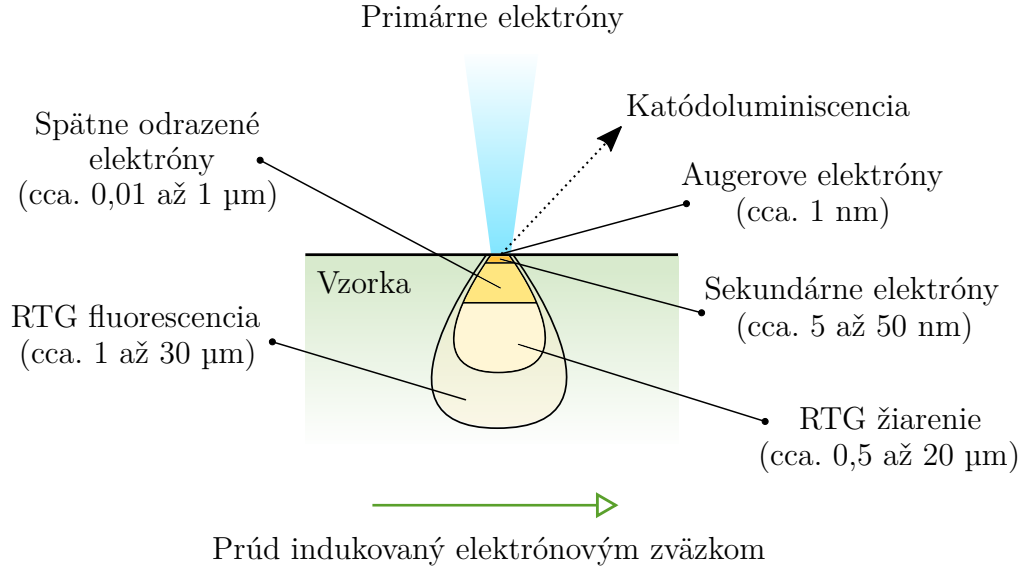
Počet vzniknutých párov elektrón-diera, ktoré vzniknú dopadom jedného elektrónu, je možné vyjadriť pomocou generačného faktoru G daného vzťahom

$$G = (1 - \gamma) \frac{E}{E_i}, \quad (1.2)$$

kde E je energia elektrónu v elektrónovom zväzku, E_i je ionizačná energia (energia

⁴V modeloch využívajúcich konfiguračné súradnice je možné namiesto veľkého počtu vibračných módov v mriežke použiť práve niekoľko špecifických konfiguračných súradníc, ktoré dostatočne dokážu aproximovať a zjednodušiť riešenie komplikovaných problémov [17].

potrebná k vytvoreniu páru elektrón-diera) a γ reprezentuje čiastočnú stratu energie elektrónov z dôvodu vplyvu späťne odrazených elektrónov. Ionizačná energia E_i súvisí so šírkou zakázaného pásu energií elektrónov v materiáli vzťahom $E_i = 2,8E_g + M$, kde $0 < M < 1$ eV v závislosti od typu materiálu a je nezávislá od energie dopadajúcich elektrónov. Vzniknuté nosiče náboja ďalej podliehajú difúzii a rekombinujú [15].



Obr. 1.6: Schéma interakčného objemu vzniknutého dopadom elektrónového zväzku na povrch pevnej látky a tvorby signálov s naznačenými príslušnými informačnými hĺbkami; námet prevzatý z [14].

Všetky tieto procesy je nutné zohľadniť pri opise vznikajúcej katódoluminiscencie. Pre analýzu generovaného CL signálu je potrebné zaviesť veličinu $\Delta n(r)$ (je funkciou vzdialenosti r oddeleného páru elektrón-diera⁵), ktorá charakterizuje objemovú hustotu prebytku minoritného nosiča náboja a je riešením nasledujúcej rovnice kontinuity:

$$D\nabla^2(\Delta n) - \Delta n/\tau + g(r) = 0, \quad (1.3)$$

kde D je difúzny koeficient, τ je doba života nosiča náboja a $g(r)$ je rýchlosť generácie prebytku nosičov náboja na jednotku objemu. Táto rovnica je platná iba v prípade, ak veličina τ je nezávislá od $\Delta n(r)$ a pohyb vygenerovaných nosičov náboja je čisto difúzny. Charakteristická difúzna dĺžka L je viazaná s dobou života nosiča τ vzťahom $L = (D\tau)^{1/2}$ [15].

Rekombinačné centrá s energiovými hladinami v páse zakázaných energií elektrónov v polovodiči môžu byť žiarivé i nežiarivé, závisí to od toho, či rekombinácia vedie k emisii fotónu alebo nie. V prípade výskytu oboch typov rekombinačných centier je pozorovaná doba života nosiča vyjadrená ako

$$1/\tau = 1/\tau_{rr} + 1/\tau_{nr}, \quad (1.4)$$

pričom τ_{rr} je žiarivá rekombinačná doba života a τ_{nr} nežiarivá. Tento vzťah vyplýva z jednoduchého sčítania rekombinačných faktorov pre žiarivý a nežiarivý proces (udá-

⁵Jedná sa o vzdialenosť, ktorá nadobúda hodnoty celočíselných násobkov medziatomárnej vzdialenosti; bližší popis napríklad v literatúre [15].

vajú pravdepodobnosť jednotlivých procesov), ktoré sú dané ako prevrátené hodnoty rekombinačných dôb života týchto procesov [15].

Podobne je možné získať žiarivú rekombinačnú efektívnosť η , ktorá je daná práve podielom rekombinačného faktoru pre žiarivý proces, a faktoru, ktorý zahŕňa oba typy procesov, čiže sa jedná o podiel prevrátených hodnôt τ_{rr} a τ :

$$\eta = \frac{1/\tau_{rr}}{1/\tau} = \frac{\tau}{\tau_{rr}} = \frac{1}{1 + \tau_{rr}/\tau_{nr}}. \quad (1.5)$$

Intenzita vytvoreného CL signálu I_{CL} , čiže počet fotónov emitovaných za jednotku času, ktoré sú aj detegované, môže byť odvodená za pomoci celkovej rýchlosti rekombinácie nosičov náboja $\Delta n(r)/\tau$, pričom iba časť z týchto rekombinácií je sprevádzaná žiarivým procesom, t.j. $\Delta n(r)\eta/\tau$. Za predpokladu, že I_{CL} závisí priamo úmerne od hustoty prebytku minoritného nosiča náboja Δn , je možné použitím vzťahu 1.5 získať intenzitu CL signálu ako

$$I_{CL}(r) = \int_V f \frac{\Delta n(r)}{\tau_{rr}} d^3r, \quad (1.6)$$

kde f je funkcia obsahujúca korekčné parametre zohľadňujúce schopnosti detekčného systému a fakt, že časť emitovaných fotónov je absorbovaná alebo späťne odrazená vnútri materiálu [15]. Z tohto vzťahu vyplýva, že je potrebné poznať veličinu $\Delta n(r)$. Získanie riešenia rovnice 1.3 pre obecnú funkciu $g(r)$ je neľahký problém, pretože neexistuje žiadny analytický výraz, ktorý by ho popísal. Za použitia zjednodušenia, že ide o bodový zdroj generácie nosičov alebo všeobecne zdroj so sféricky symetrickou distribúciou v objeme, je možné získať riešenie v nasledovnom tvare

$$\Delta n(r) = C \frac{\exp(-r/L)}{r}, \quad (1.7)$$

pričom C je konštanta a v argumente exponenciálnej funkcie vystupuje už spomenutá difúzna dĺžka L [15].

Hĺbková distribúcia $\Delta n(z)$ vyplývajúca z riešenia pre bodový zdroj generácie nosičov môže byť získaná jeho úpravou a použitím celkového počtu vytvorených nosičov náboja za sekundu pomocou vzťahu GI/e , kde G je generačný faktor (1.2), I je prúd elektrónového zväzku a e je elementárny náboj:

$$\Delta n(z) = \frac{GI}{2\pi eD} \int_0^\infty \frac{\exp(-\sqrt{\xi^2 + z^2}/L)}{\sqrt{\xi^2 + z^2}} 2\pi\xi d\xi = \frac{GIL}{eD} \exp\left(\frac{-z}{L}\right); \quad (1.8)$$

integrácia prebieha skrz xy rovinu a ξ je radiálna súradnica v tejto rovine, takže platí $r^2 = \xi^2 + z^2$. Pre počet fotónov $I_{CL}(z)$ vznikajúcich žiarivou rekombináciou vo vrstve s hrúbkou dz , ktorá sa nachádza v hĺbke z , platí za rovnakého predpokladu ako aj pri vzťahu 1.6 úmernosť

$$I_{CL}(z) \propto \frac{\Delta n(z)dz}{\tau_{rr}} \propto \frac{GIL \exp(-z/L)dz}{e\tau_{rr}D}. \quad (1.9)$$

Za použitia vzťahu pre difúznu dĺžku $L = (D\tau)^{1/2}$ a vzťahov 1.5 a 1.9 je možné získať celkový počet fotónov zaznamenaných detektorom za sekundu, ktoré sú generované

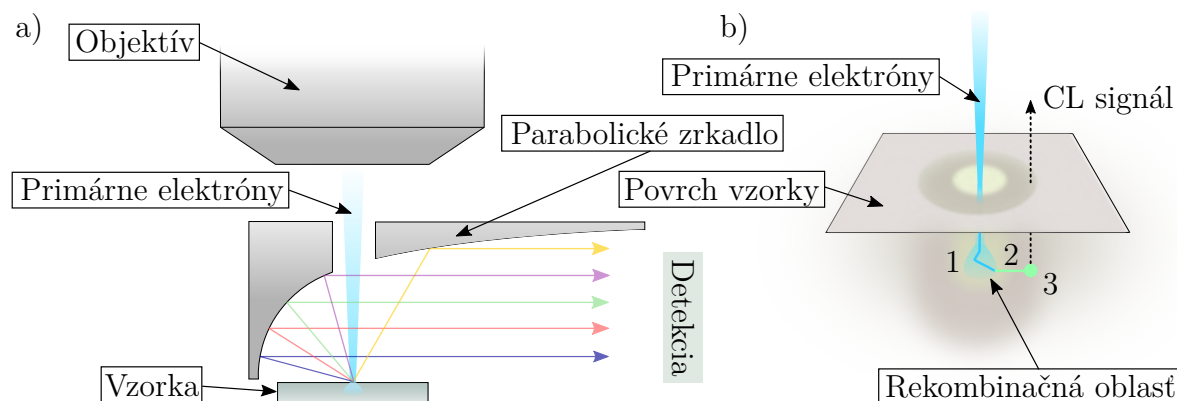
v objeme ohraničenom povrchom vzorky a hĺbkou z , v tvare

$$I_{CL} = f_D f_A f_R \frac{GI}{e} \eta, \quad (1.10)$$

kde f_D je konštantný faktor zahrňujúci parametre detekčného systému a jeho účinnosť. Faktor f_A počíta s poklesom intenzity vďaka absorpcii fotónov v závislosti od ich prejdenej dráhy v materiáli a faktor f_R zohľadňuje stratu signálu úplným odrazom fotónov v materiáli, ako to bolo už spomenuté pri vzťahu 1.6.

1.2.2 Metódy spracovania CL signálu

V elektrónových mikroskopoch sa pri detekcii CL signálu typicky používa parabolické, prípadne eliptické zrkadlo (obr. 1.7a). Ďalej je pomocou neho signál usmernovaný do systému ďalších zrkadiel alebo optického vlákna, ktoré finálne privádza signál do vstupu detektora. Emitované fotóny sú zbierané týmto špeciálnym zrkadlom nad alebo pod vzorkou, alebo v oboch polohách naraz, pričom v prípade rastrovacích elektrónových mikroskopov (SEM) sa najčastejšie jedná o polohu nad vzorkou (typicky ide o vzorky s veľkou hrúbkou) a v prípade transmisných (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) môže ísť o ktorúkoľvek zo spomenutých polôh (jedná sa naopak o veľmi tenké vzorky).



Obr. 1.7: a) Schéma typického systému pre detekciu CL v SEM mikroskopoch; b) chaotický pohyb elektrónov a migrácia energie spôsobujú značné zväčšenie informačného objemu CL signálu v porovnaní s miestom dopadu zväzku primárnych elektrónov. Legenda: 1 - generálny objem s elastickými a neelastickými rozptylmi elektrónov, 2 - migrácia energie, 3 - miesto emitujúce CL signál; námet prevzatý z [14].

Nevýhodou tohto spôsobu detekcie v SEM je pomerne vysoká závislosť priestorového rozlíšenia CL signálu na parametroch elektrónového zväzku (energia, veľkosť prúdu, stopa zväzku a podobne), ktoré ovplyvňujú veľkosť generálneho objemu (napríklad zvýšením energie elektrónov sa zväčší ich penetračná hĺbkou) a zároveň rekombinačnej oblasti nosičov (súvisí s difúziou generovaných minoritných nosičov náboja). V praxi však môže ísť navyše o zhoršenie rozlíšenia mechanickými vibráciami zariadenia, nízkym pomerom signál-šum alebo interferenciou elektromagnetického poľa s elektrónovým zväzkom, prípadne jeho elektronikou [15].

Pre interpretáciu nameraných výsledkov je nevyhnutný vysoký pomer signál-šum. V prípade šumu musí byť kladený veľký dôraz na dostatočnú citlivosť detekčného systému a elektroniku s nízkou hladinou šumu. Naopak, pre získanie dostatočného CL

signálu sú rozhodujúce už spomenuté parametre elektrónového zväzku, ktorý tento signál tvorí. Pri zväzku s nízkou energiou je priestorové rozlíšenie vyššie vďaka malému excitačnému objemu, čiže aj rekombinačnej oblasti nosičov, ale pomer signál-šum nemusí byť dostatočne vysoký pre interpretáciu dosiahnutých výsledkov. Zvýšením energie dopadajúcich elektrónov sa môže zvýšiť pomer signál-šum, avšak nastáva aj zväčšenie generačného objemu, teda aj rekombinačnej oblasti generovaných nosičov vďaka difúzii, a následnou migráciou energie je signál zaznamenaný z pomerne veľkej oblasti (obr. 1.7b), čo znamená, že priestorové rozlíšenie je nižšie. V prípade veľkosti stopy elektrónového zväzku, ktorá sa zmenšuje so znižujúcim sa prúdom elektrónov a zvyšujúcou sa energiou zväzku, sa jedná taktiež o element, ktorý veľmi silno vplýva na priestorové rozlíšenie a je snahou veľkosť stopy minimalizovať. Všetky spomenuté vplyvy parametrov zväzku treba brať do úvahy a ich optimalizácia je pri meraní kľúčová [15].

Existujú však aj rôzne metódy, ktoré sa netýkajú zmien parametrov elektrónového zväzku, ako zvýšiť priestorové rozlíšenie. Môže ísť napríklad o časovo rozlíšiteľné (*time-resolved*) meranie, ktoré umožňuje pozorovať CL signál vo veľmi krátkom časovom okamihu. Týmto spôsobom je limitovaná difúzia generovaných minoritných nosičov spôsobujúca vznik veľkej oblasti tvoriacej CL signál. Ďalšou metódou je uväznenie generovaných nosičov pomocou Lorentzovej sily pôsobiacej na nosiče vďaka externému magnetickému poľu, v ktorom sa vzorka nachádza. Trajektória pohybujúcich sa nosičov je v tomto prípade špirála, ktorej polomer môže byť menší ako difúzna dĺžka nosičov bez aplikovaného magnetického poľa [15]. Veľmi špecifickou metódou je použitie rastrovacieho optického mikroskopu v blízkom poli (SNOM) vnútri komory SEM za použitia špeciálneho typu sondy založeného na báze optického vlákna, ktoré zbiera a vedie CL signál k detektoru [18, 19, 20].

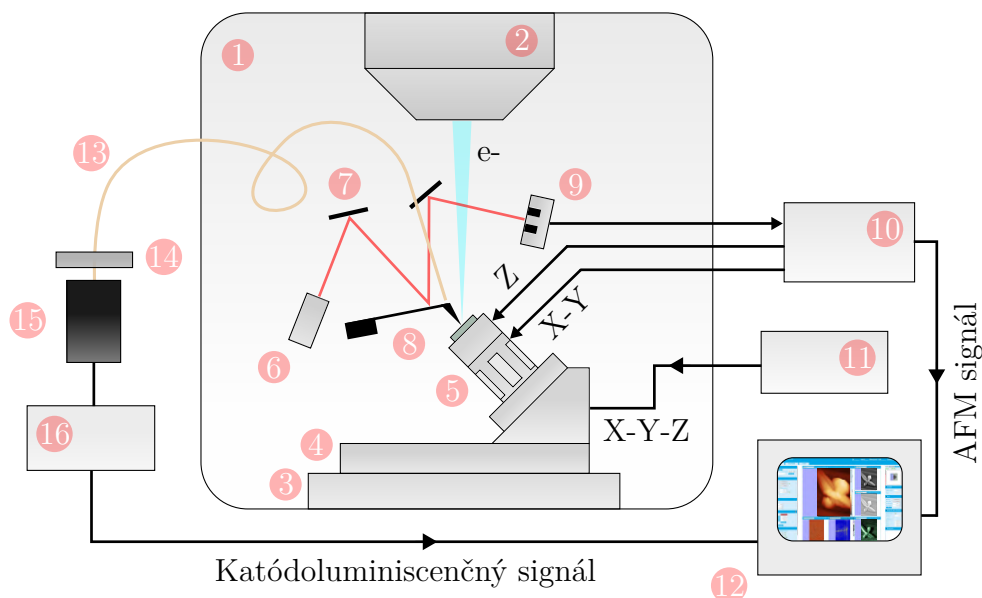
Pri použití SNOM alebo podobnej varianty nastáva niekoľko problémov, s ktorými je nutné sa vysporiadať. Integrácia SNOM do komory SEM vyžaduje jeho špeciálne prispôbenú konštrukciu a vákuovú kompatibilitu. Ďalej je nutné realizovať meranie špeciálnym typom sondy, ktorý po interakcii s dopadajúcimi elektrónmi vytvára minimálny parazitný signál (napríklad vďaka vhodnému pokoveniu, ktoré navyše aj bráni elektrickému nabíjaniu sondy, ak je vhodne uzemnená), zbiera dostatočne intenzívny CL signál a dokáže ho viesť až k detektoru. Pri zbere signálu je sonda, respektíve jej hrot, v tesnej blízkosti vzorky, čiže približne vo vzdialenosti v rádoch jednotiek až desiatok nanometrov⁶.

Jedno z prvých zariadení schopných merať CL signál v blízkom poli však nebolo klasickou verziou SNOM (obr. 1.8). Išlo o AFM mikroskop s laserovou detekciou prehnutia nosníku sondy s hrotom pomocou kvadrantovej fotodiódy, pričom vzorka bola umiestnená na piezoskeneri, ktorý ňou pohyboval vzhľadom k tejto sonde a nehybnému elektrónovému zväzku, ktorý na ňu dopadal pod uhlom. Vďaka uhlovému natočeniu vzorky dopadal elektrónový zväzok priamo pod hrot sondy. Zber CL signálu bol realizovaný sondou pyramídového tvaru z Si_3N_4 , ktorá lokálne difraktovala emitované svetlo a viedla ho do optického vlákna, ktoré bolo nad ňou. Optické vlákno viedlo tento signál až k detektoru, ktorý sa nachádzal mimo komory. Tento spôsob detekcie umožňoval získanie mapy CL signálu s priestorovým rozlíšením rádovo stoviek nanometrov [18].

Neskôr bolo vyvinuté zariadenie používajúce klasickú SNOM sondu, ktorá pozostávala z upraveného pokoveného optického vlákna prilepeného na piezoelektrickej ladičke

⁶Táto oblasť je v SNOM mikroskopii nazývaná blízke pole (*near-field*).

(viac informácií v kapitole 2.1) vedúceho signál von z komory SEM až do detektora. Rastrovanie prebiehalo tiež vzorkou, ktorá bola natočená voči dopadajúcemu elektrónovému zväzku o 60° . Pre zvýšenie detekčnej citlivosti bol použitý takzvaný lock-in systém, ktorý moduloval excitáciu elektrónovým zväzkom za použitia elektrónového vychyľovača. Pri tomto experimentálnom usporiadaní bolo počas merania mapy CL signálu získané rozlíšenie až 50 nm [19].



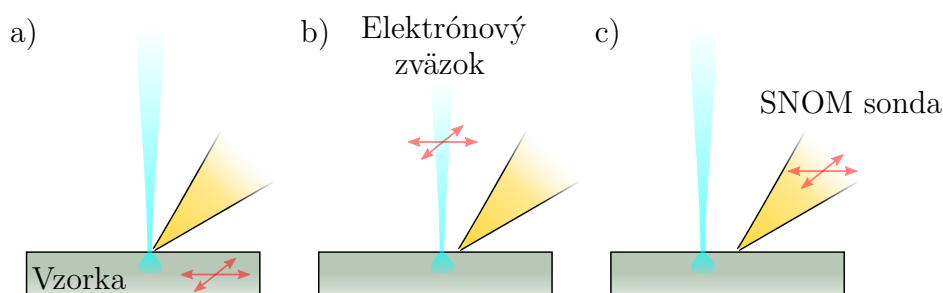
Obr. 1.8: Schéma jedného z prvých systémov, ktoré integrovali SNOM mikroskop do SEM mikroskopu. Jednalo sa o rastrovací katódoluminiscenčný mikroskop v blízkom poli. Zaznamenávanie katódoluminiscenčného signálu prebiehalo pomocou rastrovania vzorky; námet prevzatý z [18]. Legenda: 1 - komora SEM, 2 - tubus s elektrónovou optikou SEM mikroskopu, 3 - manipulátor v SEM, 4 - šasi AFM mikroskopu, 5 - piezoscener so vzorkou, 6 - laser, 7 - zrkadlá, 8 - AFM sonda s hrotom, 9 - kvadrantovaná fotodióda, 10 - AFM kontrolér, 11 - X-Y-Z hrubý AFM posuv, 12 - monitor, 13 - optické vlákno, 14 - optický filter, 15 - fotonásobič, 16 - zosilňovač signálu.

Existuje niekoľko prístupov, ktoré sú založené na rôznych spôsoboch rastrovania, k získaniu mapy CL signálu alebo transportných a difúzných vlastností nosičov skúmaného materiálu. Môže ísť o rastrovanie vzorkou, elektrónovým zväzkom alebo SNOM sondou (obr. 1.9). V súčasnosti umožňujú moderné zariadenia často realizovať všetky uvedené spôsoby rastrovania.

V prípade rastrovania vzorkou sú elektrónový zväzok a SNOM sonda v statickej polohe voči sebe (obr. 1.9a). Kľúčovým faktorom je ich vzájomná vzdialenosť, ktorá určuje intenzitu detegovaného CL signálu. Ak je táto vzdialenosť príliš malá, môže nastať nežiadúca interakcia priamo dopadajúcich elektrónov s povrchom hrotu SNOM sondy, čo môže mať za následok tvorbu parazitného signálu. Pri dostatočne vysokej intenzite meraného signálu (vysokého pomeru signál-šum) poskytuje rastrovanie vzorkou mapu CL signálu s pomerne vysokým priestorovým rozlíšením [20].

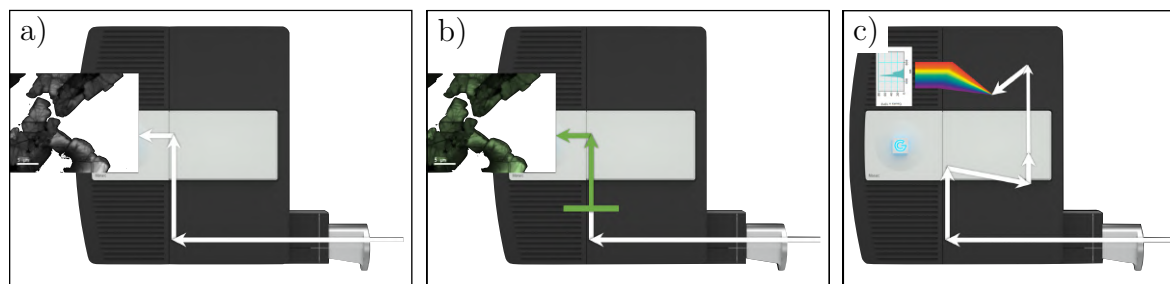
Pri rastrovaní elektrónovým zväzkom je vzorka a SNOM sonda nehybná (obr. 1.9b). Nastavenie polohy sondy a oblasti, ktorou zväzok rastruje, je rozhodujúce pri minimalizovaní tvorby parazitného signálu. Tento režim rastrovania slúži rovnako pri meraní CL signálu alebo pri mapovaní difúzie generovaných minoritných nosičov, ktorej dôsledkom je pomerne veľká oblasť rekombinácie, čiže aj oblasť tvoriaca CL signál [20].

Pri meraní transportných a difúzných vlastností generovaných nosičov v materiáli alebo mapovaní povrchových plazmónových polaritónov⁷ je možné použiť rastrovanie SNOM sondou za nehybného elektrónového zväzku a vzorky (obr. 1.9c). Výber miesta dopadajúcich elektrónov je kritický, pretože pri rastrovaní sa SNOM sonda pohybuje v relatívne veľkých vzdialenostiach od miesta dopadu elektrónov, kde intenzita meraného signálu nemusí byť dostatočne veľká (závisí to práve od spomenutých transportných a difúzných vlastností) [20]. Napríklad môže ísť o meranie transportných vlastností nosičov v nanodrátoch, pri ktorom elektrónový zväzok dopadá na jeden koniec nanodrátu a rastrovaním v oblasti druhého konca je signál pomerne intenzívny aj napriek vzdialenosti niekoľkých mikrometrov [21].



Obr. 1.9: Schémy rôznych možností rastrovania počas merania: a) rastrovanie vzorkou; b) zväzkom primárnych elektrónov; c) SNOM sondou tvorenou optickým vláknom; námet prevzatý z [20].

Meranie CL môže priniesť dva typy informácií: mapu CL signálu alebo jeho spektrum. Mapy CL signálu zobrazujú priestorovú distribúciu intenzity CL signálu vo vybranej oblasti. Môže ísť o panchromatický mód zobrazovania (je zaznamenaný nefiltrovaný signál, takže všetky vlnové dĺžky svetla prispievajú k celkovej intenzite bodov mapy, obr. 1.10a) alebo monochromatický mód (signál je filtrovaný, pričom pomocou filtra je prepustený iba určitý interval prispievajúcich vlnových dĺžok svetla, obr. 1.10b). Pri detekcii sa k zosilneniu a prevodu signálu používa najčastejšie fotonásobič (PMT, *Photomultiplier tube*) s napäťovým výstupom.



Obr. 1.10: Možnosti zaznamenávania katódoluminiscenčného signálu: a) priame zaznamenávanie nefiltrovaného signálu; b) za použitia pásmového filtra (na obrázku filter prepúšťa v zelenej oblasti viditeľného spektra); c) za použitia spektrometra; prevzaté a upravené z [22].

V prípade spektra CL signálu ide o zaznamenanie intenzity jednotlivých vlnových dĺžok svetla, ktorého emisia nastáva z bodu alebo vybranej oblasti (obr. 1.10c).

⁷Elektromagnetické vlny vznikajúce a pohybujúce sa pozdĺž rozhrania kovu a dielektrika.

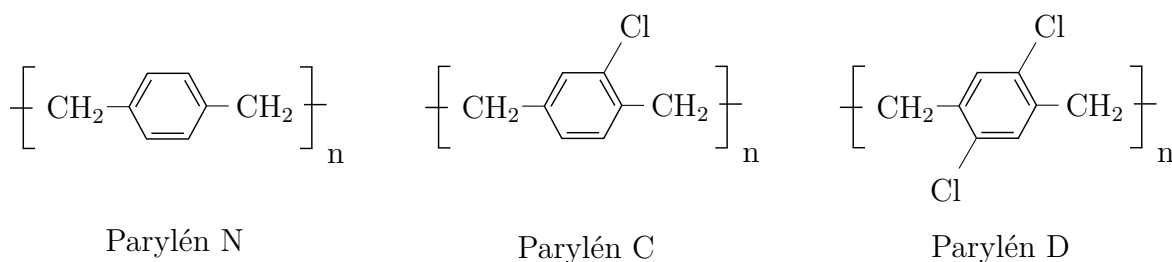
Spektrálne rozlíšenie CL signálu závisí na luminiscenčnej efektívnosti materiálu, na jeho teplote (luminiscenčné maximá sa stávajú užšími a intenzívnejšími) a na citlivosti detekčného systému [15]. Pre záznam spektrálneho rozloženia intenzity sa používa systém zrkadiel, difrakčnej mriežky, CCD čipu (*Charge-coupled device*) a PMT.

1.3 Proces depozície parylénu

V dnešnej dobe sú polyméry široko využívané v takmer každom odvetví priemyslu. Niektoré aplikácie však vyžadujú osobitné požiadavky, ako je napríklad tvorba tenkých vrstiev so špeciálnymi elektrickými, mechanickými alebo inými vlastnosťami. Metódy, ktoré sú používané, navyše musia vykazovať často vysokú kvalitu, opakovateľnosť tvorby a nízku ekonomickú náročnosť. Spomenuté požiadavky spĺňajú práve parylénové vrstvy. Vrstvy tvorené parylénom sú spravidla bez defektov, vykazujú vynikajúce bariérové vlastnosti, či už chemické alebo dielektrické, a ďalej sú biokompatibilné [23]. Vďaka týmto vlastnostiam sa používajú napríklad na ochranu dôležitých komponentov, elektrotechnických súčiastok alebo povrchov, ktoré sú vystavované extrémnym podmienkam [23]. Konkrétne sa môže jednať o protikorózne povlaky alebo ochranné priehľadné vrstvy chrániace exponáty v múzeách, ktoré zabráňujú vlhkosti a chemickému pôsobeniu vzduchu. Ako bude v ďalších častiach uvedené, tak i v našom prípade budú parylénové vrstvy použité vďaka svojim výnimočným dielektrickým vlastnostiam, ktoré pri výrobe SPM sond sa javia ako nepostrádateľné.

Parylén je biely prášok, z ktorého sú ďalej pripravované vrstvy pomocou chemickej depozície z plynnej fázy⁸ (CVD, *Chemical Vapour Deposition*). Práve čistota parylénového prášku hrá veľkú rolu v kvalite vytvorenej vrstvy. Veľkou výhodou nanášania parylénovej vrstvy na substrát pomocou CVD techniky spočíva v tom, že prebieha za izbovej teploty. Za tejto podmienky je celý proces depozície šetrný voči substrátu.

Parylén je spoločný názov pre skupinu produktov pripravených polymerizáciou di-para-xylylenu a jeho derivátov, ktorých existuje celý rad. Medzi najčastejšie používané patria napríklad parylény C, D a N (obr. 1.11) [23].



Obr. 1.11: Molekuly vybraných derivátov parylénu, ktoré patria medzi najčastejšie používané pri tvorbe tenkých ochranných vrstiev.

V prípade parylénu N sa jedná o najjednoduchší typ parylénu. Jeho základ tvorí benzénové jadro s dvomi metylovými skupinami, ktoré už nemá na sebe naviazané ďalšie skupiny. Pary tohto typu parylénu ľahko prenikajú do trhlín a vytvárajú vrstvy

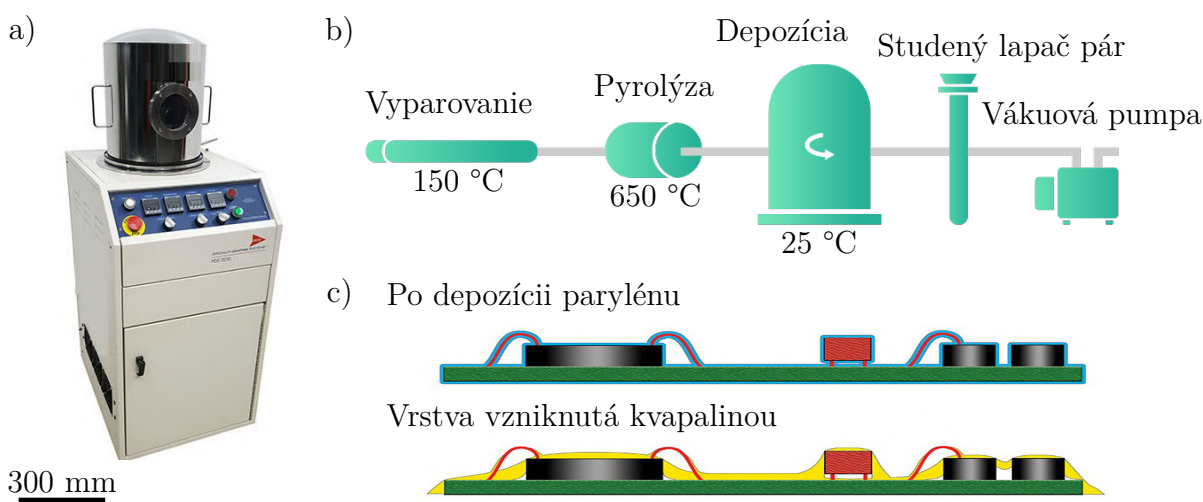
⁸Túto metódu je možné definovať ako depozíciu pevnej látky na povrch substrátu, ktorá je sprevádzaná chemickou reakciou. Môže ísť napríklad o redukciu, pyrolýzu, hydrolýzu, nitridáciu a podobne. Často je využívaná práve pre tvorbu tenkých vrstiev [24].

s vysokou dielektrickou pevnosťou a vysokým elektrickým odporom [25].

Najrozšírenejším je parylén typu C, ktorý má na benzénovom jadre navyše naviazaný chlórový atóm namiesto vodíku. Rovnako ako N typ má výborné dielektrické vlastnosti a nízku priepustnosť vlhkosti a korozívnych plynov [25].

Naviazaním dvoch chlórových atómov na benzénové jadro vzniká parylén D. Má podobné vlastnosti ako parylén C a navyše pomerne vysokú odolnosť voči vyšším teplotám [25].

Prvé depozície parylénových vrstiev sa uskutočnili v roku 1947, kedy bol pozorovaný ich vznik pri pyrolýze⁹ para-xylylenu [23]. Neskôr William F. Gorham objavil metódu prípravy, ktorá bola omnoho efektívnejšia ako predošlé, pretože ako východziu látku použil di-para-xylylén [26]. Bolo zistené, že pri teplote vyššej ako 550 °C a tlaku nižšom ako 133 Pa sa molekula di-para-xylylénu štiepi na dve molekuly para-xylylénu a pri izbovej teplote tvorí na substráte súvislú vrstvu bez defektov. Depozičná rýchlosť parylénu rastie so zvyšujúcim sa parciálnym tlakom monoméru para-xylylénu v depozičnej komore a so znižujúcou sa teplotou substrátu [23].



Obr. 1.12: a) SCS Labcoter 2 - parylénový depozičný systém od firmy Specialty Coating Systems Inc.; prevzaté z [27]; b) jednoduchá schéma procesu depoziácie parylénu; prevzaté z [28]; c) porovnanie vytvorenej parylénovej vrstvy na povrchu so zložitým tvarom s vrstvou, ktorá vznikne po použití kvapaliny. Parylénová vrstva pokrýva uniformne i hrany, zatiaľ čo vrstva vytvorená kvapalinou z dôvodu povrchového napätia hrany nepokrýva; prevzaté z [29].

Pre praktickú realizáciu tvorby parylénovej vrstvy je možné použiť napríklad zariadenie SCS Labcoter 2 - parylénový depozičný systém (obr. 1.12a) [30]. V prvom kroku je nutné vložiť substrát do depozičnej komory, v ktorej sa nachádza práve otáčavý držiak, ktorý zaručuje uniformné nanášanie vrstvy na substrát (môže ísť aj o substráty zložitých tvarov). Pre parylénový prášok je určený zásobník v spodnej časti zariadenia. Ďalej je nutné pomocou vákuovej pumpy vyčerpať vzduch z komory (obr. 1.12b). Po dosiahnutí požadovaného tlaku, ktorý sa pohybuje okolo jednotiek až desiatok Pa, je zahájené zahrievanie parylénového prášku na teplotu približne 150 °C, pri ktorej sa začne vyparovať a vzniká dimérový plyn. V nasledujúcom kroku je počas procesu pyrolýzy za vysokej teploty (okolo 600 °C) rozložený na monomér. Tento monomérový plyn

⁹Proces chemickej dekompozície organických materiálov za použitia vysokej teploty. Pri pyrolýze sa nepodieľa na dekompozícii kyslík, ktorý však naopak pri spaľovaní je potrebný [31].

pokračuje až do depozičnej komory, kde za izbovej teploty začína vytvárať na substráte vrstvu parylénu, polymér. Počas depozície sa držiak so substrátom otáča, aby nastalo požadované uniformné vytvorenie parylénovej vrstvy (obr. 1.12c). Prebytočný monomérový plyn po depozícii putuje smerom k vákuovej pumpe, pričom jeho priamemu vniku do pumpy bráni studený lapač pár, ktorý pre jeho zachytenie používa nízke teploty (napríklad za použitia tekutého dusíku) [30]. Použitím tohto depozičného procesu je možné vytvoriť súvislé parylénové vrstvy s hrúbkou v rádoch stoviek nanometrov až desiatok mikrometrov.

1.4 Iónové naprašovanie

Depozíciu tenkých vrstiev je možné uskutočňovať rôznymi technikami, medzi ktoré patrí aj naprašovanie iónovým zväzkom (IBS, *Ion Beam Sputtering*) a naprašovanie za použitia asistujúceho iónového zväzku (IBAD, *Ion Beam Assisted Deposition*). Tieto techniky sú vhodné pre tvorbu tenkých vrstiev s presnou hrúbkou od jednotiek až po stovky nanometrov, pričom tieto vrstvy dosahujú navyše vysokej kvality [32].

Tenké vodivé vrstvy sa často vytvárajú na nevodivých preparátoch určených pre zobrazovanie elektrónovými mikroskopmi. Pri výrobe SPM sond, ktoré majú byť kompatibilné s elektrónovými mikroskopmi, je technika IBS jednou zo základných techník nanášania takýchto vrstiev.

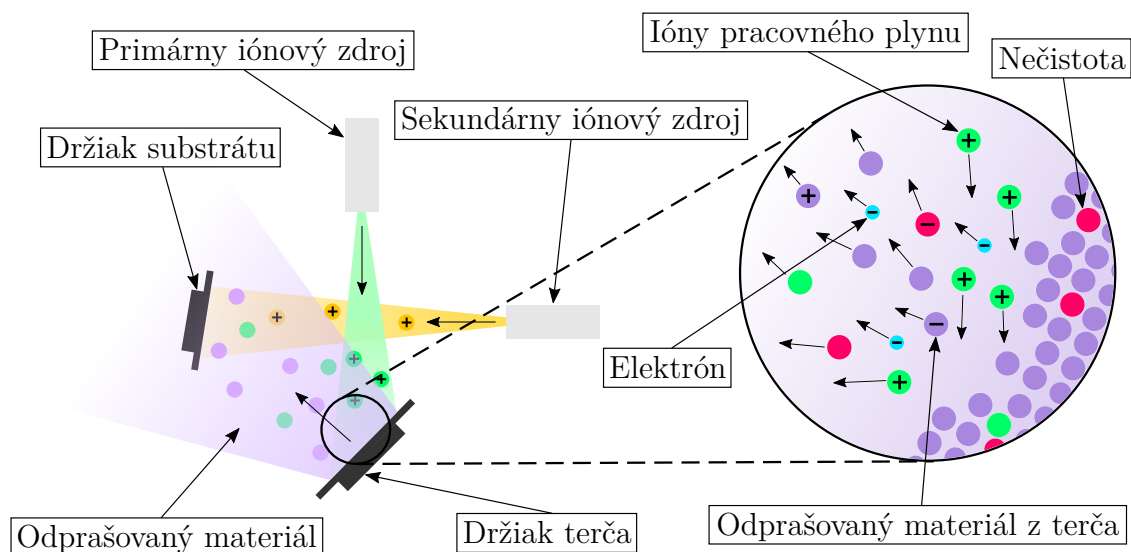
Zariadenie pre iónové naprašovanie (obr. 1.13) využíva vzácne plyny ako pracovné médium v primárnom iónovom zdroji [32]. Použitie nereaktívnych plynov je niekedy výhodné, pretože počas procesu neprebiehajú nežiadúce chemické reakcie v iónovom zdroji, na povrchu terča, z ktorého je materiál odprašovaný, alebo na povrchu substrátu. V prípade tvorby oxidov, nitridov a podobne, je nutné použiť naopak reaktívne plyny. Medzi najčastejšie používané pracovné plyny v iónovom zdroji patrí napríklad argón.

Po vytvorení iónov z neutrálnych atómov plynu sú tieto ióny urýchlené pomocou napätia na energie niekoľkých stoviek elektrónvoltov a dopadajú na uzemnený terč. Ióny po dopade odovzdávajú energiu atómom terča, čím ich vyrážajú. Uhol medzi povrchom terča a dopadajúcim iónovým zväzkom je nastavený tak, aby vyrazené atómy z terča dopadali priamo na substrát, kde vzniká vrstva naprášeneho materiálu. Väčšina dopadajúcich iónov je neutralizovaná a odrazená do komory, prípadne veľmi malá časť zostáva zachytená v terči. Je nutné, aby sa v aparátúre, v ktorej prebieha depozícia materiálu na povrch substrátu, nachádzalo aspoň vysoké vákuum. V opačnom prípade by bola rýchlosť depozície nízka alebo by vôbec neprebiehala, pretože by stredná voľná dráha¹⁰ častíc odprašovaného materiálu nebola dostatočne veľká a väčšina častíc by nedosiahla povrch substrátu. Pre kontrolu rýchlosti depozície sa používa kmitajúci kremenný kryštál umiestnený v blízkosti substrátu. Zo zmeny jeho rezonančnej frekvencie je možné zistiť rýchlosť rastu deponovanej vrstvy [33].

Pri metóde IBAD je použitý i sekundárny iónový zdroj (obr. 1.13), ktorého ióny dosahujú energiu nižšiu ako ióny z primárneho zdroja. Tieto ióny dopadajú priamo na substrát za súčasnej depozície materiálu z terča, čím môžu meniť vlastnosti naprášenej vrstvy, ako je napríklad jej stochiometria. Ďalší spôsob, ktorým je možné meniť vlastnosti nadeponovanej vrstvy, je naprašovanie za mierne zvýšeného tlaku spôsobeného

¹⁰Vzdialenosť dvoch po sebe nasledujúcich kolízií jednej častice s ostatnými časticami v plyne [34].

vpúšťaním vhodného plynu do komory aparatury. Môže ísť napríklad o kyslík, dusík a podobne.



Obr. 1.13: Schéma iónového naprašovania za použitia techník IBS a IBAD.

Iónové naprašovanie je sprevádzané i nežiadúcimi javmi, ako je napríklad zahrievanie terča a substrátu alebo ich nabíjanie, ak ide o nevodivé materiály, prípadne ak nie sú elektricky uzemnené. Nabíjanie je možné potlačiť použitím neutralizačného vlákna. Ide o žhavené wolfrámové vlákno, ktoré emituje elektróny v blízkosti terča alebo substrátu, čím je na nich kompenzovaný prebytočný kladný náboj a výsledný prúd je tak nulový.

2 Optické vlákno

Fundamentálnym prostriedkom použitým v experimentoch v tejto diplomovej práci je optické vlákno, ktoré slúži k meraniu a prenosu katódoluminiscenčného signálu vzniknutého počas merania elektrónovým mikroskopom. V tomto prípade je nutné vlákno najprv špeciálne upraviť. Z tohto dôvodu je nasledujúca časť venovaná stručnému popisu práce s optickými vláknami v rastrovacej optickej mikroskopii v blízkom poli (2.1). V tejto oblasti je modifikácia vlákien uskutočňovaná už od jej počiatku. Postupom času sa úprava vlákien optimalizovala a z časti zautomatizovala. Použitie niektorých dlhodobo zaužívaných krokov pri úprave vlákien je pri snahe o úspešné experimentálne prevedenie korelatívneho merania katódoluminiscencie s topografiou vzorky a jej materiálovým kontrastom principiálne. Následne sú tiež uvedené technické parametre optického vlákna, ktoré je v experimentoch využité (2.2).

2.1 Použitie optického vlákna v rastrovacej optickej mikroskopii v blízkom poli

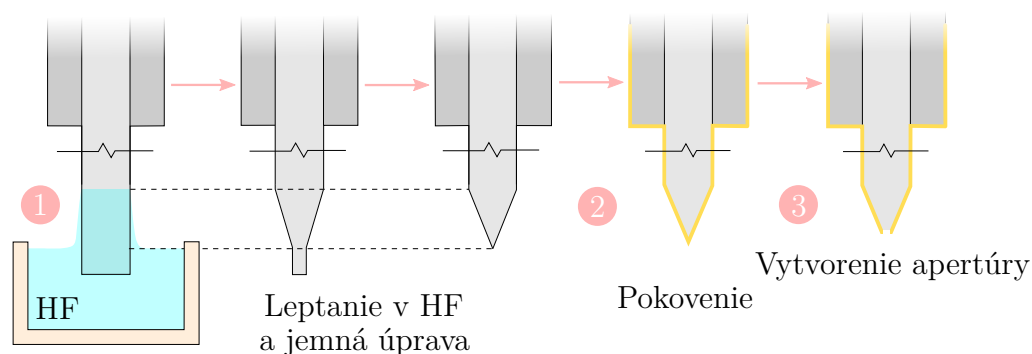
V mnohých prípadoch v rastrovacej optickej mikroskopii v blízkom poli (SNOM) je použitie optického vlákna základným východiskom. Nielenže je vlákno použité pre vedenie svetla, prípadne meraného signálu, ale jeho špeciálne upravený koniec, ktorý interaguje so vzorkou, tento signál môže vytvárať. Táto úprava vyžaduje niekoľko technologicky náročnejších krokov.

Najprv je nevyhnutné vlákno upraviť do veľmi ostrého hrotu pomocou chemického leptania. Existuje niekoľko metód leptania, pričom jedna z najznámejších je Turnerova metóda [35], od ktorej sa vyvíjajú ďalšie metódy s prípadnými technologickými vylepšeniami. Základom týchto metód je leptanie konca vlákna s odstráneným polymérovým obalom, ktorý je ponorený v zhruba 40 až 50-percentnej kyseline fluorovodíkovej (HF zriedená s demineralizovanou vodou) po dobu približne jednej hodiny (obr. 2.1). Tvorba hrotu počas leptania sa uskutočňuje vďaka menisku vytorenému na rozhraní hladiny kyseliny a povrchu plášťa jadra optického vlákna, ktorý je tvorený z oxidu kremičitého. Ako prípadné vylepšenie tejto metódy leptania je možné použiť olejovú kvapalinu, ktorá vytvorí tenkú ochrannú vrstvu na hladine kyseliny, čím bráni jej vyparovaniu a následnému leptaniu časti vlákna, ktoré sa nachádza mimo kyseliny v atmosfére. Ďalšou možnosťou je ponechať polymérový obal na konci vlákna. V tomto prípade kyselina HF leptá vlákno vďaka kapilárnym silám, ktoré pôsobia medzi plášťom jadra a jeho obalu [36].

Hrot sa po leptaní často upravuje do vhodnejšieho tvaru a očisťuje použitím precíznych techník, najčastejšie je však používaná technika využívajúca fokusovaný iónový

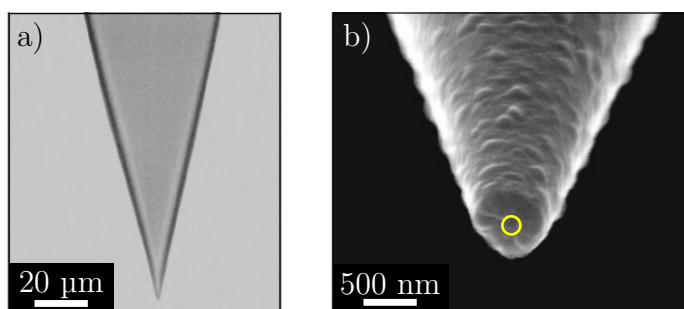
zvázok (FIB, *Focused Ion Beam*), ktorá môže byť súčasťou elektrónových mikroskopov.

V nasledujúcom kroku je potrebné naniesť tenkú homogénne rozloženú kovovú vrstvu s hrúbkou okolo stovky nanometrov na vhodne vyleptaný hrot vlákna (obr. 2.1 a 2.2a). Veľmi dôležitým aspektom je výber druhu kovu tvoriaceho tenkú vrstvu, ktorý práve určuje mieru schopnosti interakcie hrotu so vzorkou a prieniku svetla do vlákna. Medzi najčastejšie používané druhy kovov patria napríklad zlato a hliník, prípadne titán pre vytvorenie veľmi tenkej adhézne vrstvy na povrchu plášťa jadra. Pre depozíciu tenkých kovových vrstiev je možné použiť napríklad naprašovanie iónovým zväzkom (IBS, časť 1.4), magnetrónové naprašovanie alebo termické naparovanie [37].



Obr. 2.1: Schéma procesu úpravy optického vlákna: 1 - leptanie do tvaru hrotu v HF a úprava pomocou FIB, 2 - vytvorenie kovovej vrstvy (pokovenie), 3 - tvorba apertúry na špičke hrotu vlákna za použitia techniky FIB.

Posledným krokom samotnej úpravy konca vlákna je vytvorenie apertúry v tenkej kovovej vrstve na hrote pomocou techniky FIB. Pri tvorbe apertúry je odleptávaná centrálna časť pokoveného hrotu (obr. 2.1 a 2.2b). Počas tohto procesu, prípadne ešte pred pokovením, je možné navyše jemne upraviť nepresnosti a nežiadúce výbežky vzniknuté po leptaní, pokovení alebo transporte vlákna. Finálnym výsledkom je zakončenie hrotu vlákna bez výrazných nepresností a s apertúrou o veľkosti približne 100 nanometrov.

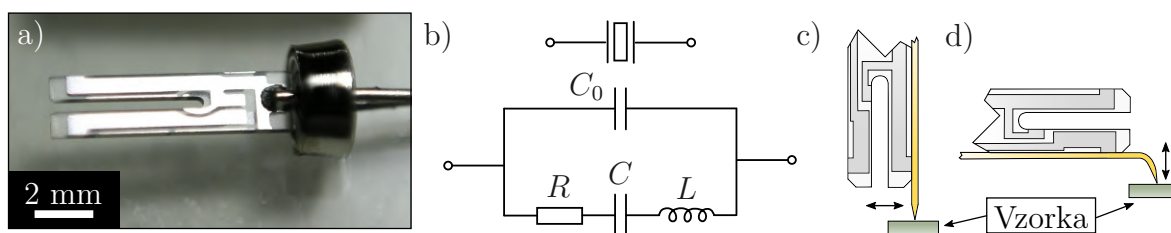


Obr. 2.2: Snímky hrotu vlákna počas úpravy: a) správne vyleptaný nepokovený hrot, zosnímaný optickým mikroskopom; b) pokovený hrot s miestom naznačeným žltým kružkom pre vytvorenie apertúry, zosnímaný elektrónovým mikroskopom; prevzaté a upravené z [36].

Pre optickú priepustnosť apertúry, ktorej priemer je menší než vlnová dĺžka svetla, ktoré ňou prechádza, vyplýva z klasickej teórie difrakcie jej závislosť na $(d/\lambda)^4$, kde d je priemer apertúry a λ je vlnová dĺžka prepúšťaného svetla [38]. Z toho vyplýva, že pri dvojnásobnom zmenšení priemeru apertúry je optická priepustnosť približne 16-krát

nižšia. Táto závislosť, napríklad, veľmi silne ovplyvňuje intenzitu detegovaného signálu v SNOM mikroskopii, avšak zmenšenie priemeru apertúry naopak zvyšuje priestorové rozlíšenie záznamu tohto signálu.

Po úprave vlákna nasleduje jeho prilepenie (napríklad rýchloschnúcim lepidlom) na piezoelektrický kremenný rezonátor, takzvanú ladičku (obr. 2.3a), tak, aby časť vlákna s hrotom vyčnievala mimo ramienka ladičky. Ide o elektronickú súčiastku, ktorá v princípe tvorí oscilačný RLC obvod (obr. 2.3b), používanú pre tvorbu elektrického signálu s relatívne presne definovanou rezonančnou frekvenciou¹. Ladička je počas merania elektricky (zároveň aj mechanicky, čo znamená, že sa tiež správa ako budený mechanický oscilátor s tlmením) rozkmitaná v okolí rezonančnej frekvencie striedavým elektrickým napätím a hrot vlákna je v tesnej blízkosti povrchu vzorky. Interakcia hrotu a vzorky spôsobuje zmenu frekvencie alebo amplitúdy kmitania ladičky a posun fázovej odozvy², čím je možné udržiavať hrot v konštantnej vzdialenosti (v blízkom poli) od vzorky, najčastejšie okolo desiatok nanometrov, bez jeho poškodenia. V tejto tesnej blízkosti pôsobí najintenzívnejšie príťažlivá van der Waalsova sila, ktorá spôsobuje práve jednotlivé zmeny kmitania ladičky, ktoré sa prejavujú, či už v detegovanom elektrickom signáli alebo v samotnom mechanickom kmitaní [5].



Obr. 2.3: Piezoelektrická kremenná ladička: a) snímka ladičky; prevzaté a upravené z [39]; b) schematická značka kremenného rezonátoru a jeho ekvivalentný elektrický obvod: kondenzátor s takzvanou skratovou kapacitou C_0 je zapojený paralelne s RLC obvodom; c) schéma merania v režime detekcie zmien kmitov ladičky spôsobených šmykovou zložkou sily medzi hrotom optického vlákna a povrchom vzorky, šípky znázorňujú pohyb kmitajúceho hrotu; d) prípad s pôsobením normálovej zložky sily medzi hrotom optického vlákna a povrchom vzorky.

Charakter smeru kmitov hrotu vlákna prilepeného na ladičke voči vzorke závisí od jeho polohy počas merania. Najčastejšie používaná je zvislá poloha vlákna s ladičkou (obr. 2.3c). V tomto prípade hrot vlákna kmitá rovnobežne s povrchom a na hrot pôsobí prevažne šmyková zložka sily (*shear force*) spôsobená ich interakciou [5]. Alebo môže ísť o horizontálnu polohu vlákna s ladičkou (obr. 2.3d), v ktorej hrot kmitá kolmo na povrch vzorky a pôsobí naň prevažne normálová zložka sily (*normal force*). Interpretácia dosiahnutých výsledkov z pôsobenia normálovej zložky sily na hrot je oveľa jednoduchšia vďaka vyššej rozlišovacej schopnosti tejto metódy oproti výsledkom získaných pri pôsobení šmykovej zložky sily, kedy môže ísť o komplexnejší problém [40].

¹V prípade ladičky sa jedná o rezonanciu pri prvej harmonickkej frekvencii 32,768 kHz a pri druhej harmonickkej frekvencii približne 191 kHz, avšak niektoré iné typy rezonátorov disponujú rezonančnou frekvenciou v rádoch jednotiek megahertzov. Následne, po nalepení vlákna na ladičku, nastáva zmena tejto rezonančnej frekvencie zhruba o niekoľko stoviek hertzov.

²Pri priblížení hrotu k povrchu vzorky nastáva posuv rezonančnej frekvencie k nižším hodnotám a pomocou týchto zmien je možné hrotom kopírovať topografiu meraného povrchu alebo ju softvérom zobraziť. Inak povedané, používa sa ako prvok spätnej väzby.

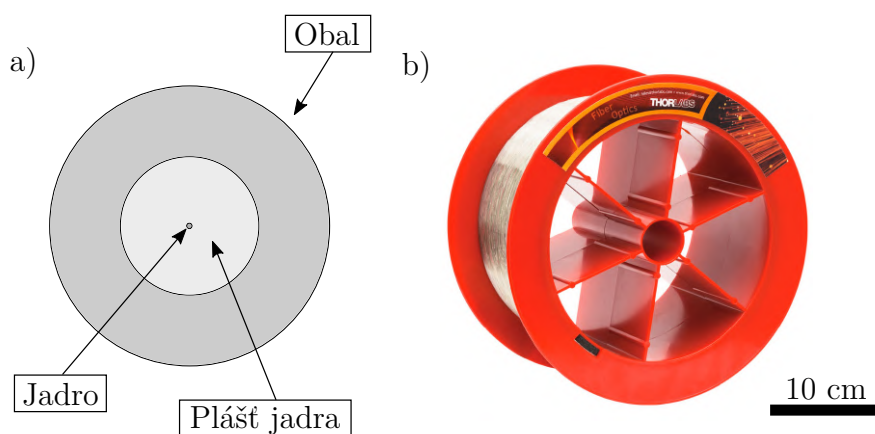
Avšak nevýhodou tejto polohy je nutnosť špeciálnej úpravy konca vlákna jeho plastickým zahnutím za vysokej teploty. Sondy tvorené ladičkou a zahnutým vláknom sú produktom komerčne ponúkaným spoločnosťou Nanonics Imaging Ltd [41].

Použitie optického vlákna s veľmi malou apertúrou v SNOM mikroskopii umožňuje skúmať elektromagnetické vlny v oblasti blízkeho poľa, čo je vzdialenosť oveľa menšia ako je vlnová dĺžka týchto vln [5]. Práve k tvorbe týchto vln, detekcii alebo prípadne obom prípadom slúži apertúra na hrote vlákna a samotné vlákno k vedeniu svetla, respektíve signálu. V tejto práci ďalej nie sú uvedené konkrétne poznatky a fyzikálne princípy, podľa ktorých SNOM mikroskopia pracuje, dohľadanie bližších informácií je možné v [42].

2.2 Parametre použitého optického vlákna

Optické vlákno použité v experimentoch v tejto predloženej diplomovej práci je produktom ponúkaným firmou Thorlabs, Inc. Jedná sa o jednovidové vlákno³ s komerčným názvom S405-XP (obr. 2.4a a 2.4b). Vedenie svetla je založené na princípe totálneho odrazu na rozhraní jadra a plášťa, pričom plášť je tvorený z materiálu, ktorý má nižší index lomu ako materiál, ktorý tvorí jadro. Vláknom je možné viesť vlnové dĺžky svetla od 400 nm až do 680 nm [43], čiže pokrýva takmer celé spektrum viditeľného žiarenia, čo je jeho veľkou výhodou oproti ostatným ponúkaným jednovidovým optickým vláknom. V popise produktu sú uvedené nasledujúce fyzikálne parametre:

- vonkajší priemer polymérového obalu ($245,0 \pm 15,0$) μm ,
- vonkajší priemer plášťa jadra ($125,0 \pm 1,0$) μm ,
- vonkajší priemer jadra 3,0 μm a iné ďalšie [43].



Obr. 2.4: Použité optické vlákno typu S405-XP: a) schéma rezu vláknom; b) cievka s vláknom – produkt od firmy Thorlabs, Inc.; prevzaté z [43].

³Priemer svetlovodnej časti tohto typu optických vlákien sa pohybuje v jednotkách mikrometrov. Používajú sa pre šírenie informácií na dlhé vzdialenosti, napríklad medzi mestami, štátmi a tak ďalej.

3 Získané praktické výsledky

Nasledujúca kapitola je venovaná konštrukčnému návrhu vyvedenia optického vlákna z komory elektrónového mikroskopu do atmosféry (3.1), kde sa nachádza detektor. Ďalej je uvedený celý postup výroby SNOM sondy na báze optického vlákna (3.2), ktorá je schopná pracovať v podmienkach vyskytujúcich sa v komore elektrónového mikroskopu, je vákuovo kompatibilná, nenabíja sa pri vyšších energiách primárnych elektrónov, vytvára minimálny parazitný signál a podobne. Každý krok postupu výroby je podrobne opísaný, od počiatkovej prípravy kremenných ladičiek a optického vlákna až po finálnu úpravu – vytvorenie apertúry pomocou techniky FIB.

Nakoniec je uvedené meranie CL signálu, ktoré bolo spočiatku realizované sondou s nepokoveným optickým vláknom (3.3.1) z dôvodu zisku maximálneho CL signálu. Neskôr bolo použité pokovené vlákno bez apertúry (3.3.2), kedy nastal výrazný pokles meraného CL signálu, a nakoniec vlákno s apertúrou (3.3.3).

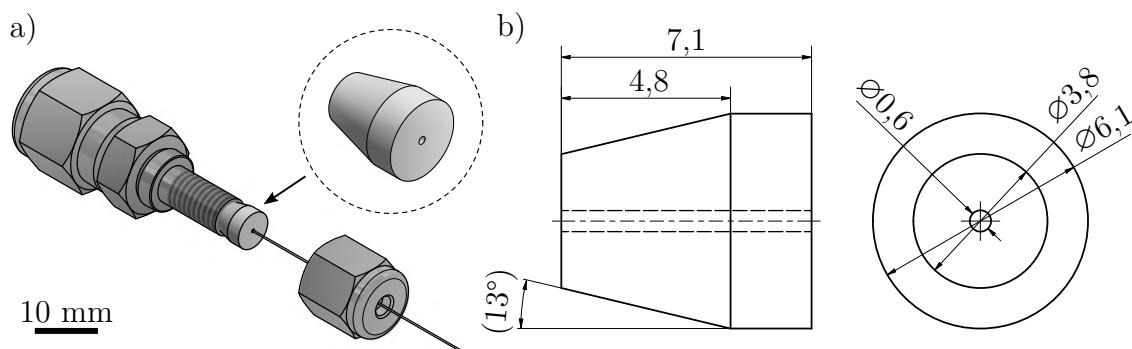
3.1 Návrh vyvedenia optického vlákna z vákuua do detektoru

K priamemu tesneniu optického vlákna pri vyvedení z vákuua sa môže použiť špeciálne vyrobené teflónové tesnenie v tvare zrezaného kužela, ktoré v kombinácii s redukčnou spojkou od firmy Swagelok (obr. 3.1a), dokáže spoľahlivo slúžiť i v ultravysokom vákuu [44]. Veľkosť teflónového tesnenia (obr. 3.1b) je prispôbená spojke s vnútorným priemerom o veľkosti $1/8''$. Optické vlákno je prestrčené cez tesnenie a priťahovaním matice spojky je následne deformované v radiálnom i axiálnom smere. Deformácia v radiálnom smere spôsobuje zúženie tesnenia, ktoré sa dostáva do priameho dotyku s vláknom a tlačí naň. Axiálna deformácia zapríčiňuje dotyk tesnenia s vnútornou stenou spojky. Týmto spôsobom sú netesnosti v okolí vlákna a spojky utesnené a nedochádza k nežiadúcemu prenikaniu vonkajšej atmosféry do vákuovej komory.

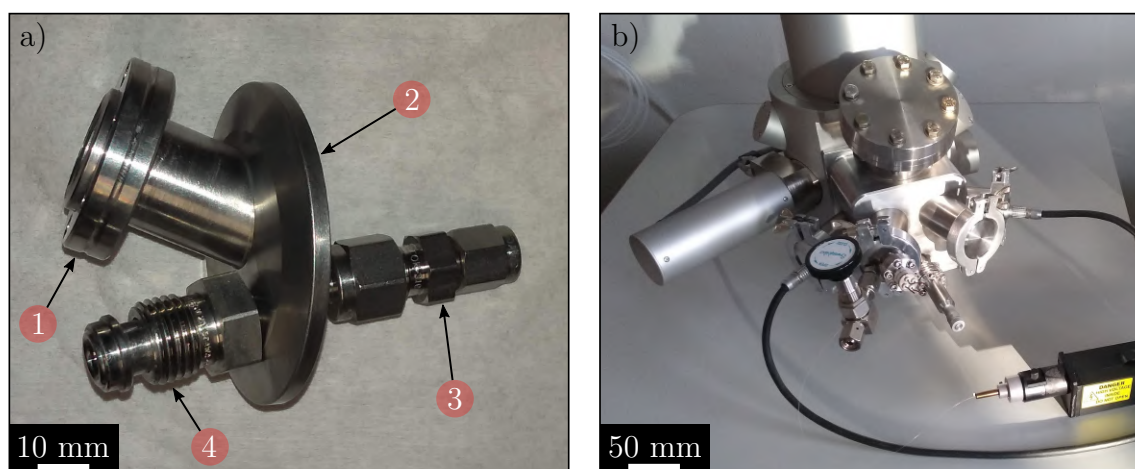
Práca s optickým vláknom vo vákuovej komore SEM Vega2, z ktorej má byť vlákno vyvedené, vyžaduje špeciálnu úpravu vákuovej príruby (obr. 3.2a). Pre súčasne používané dvierka vákuovej komory SEM Vega2 (obr. 3.2b) je najvhodnejšou voľbou úprava príruby typu KF40 [2]. Dvierka disponujú 4 priechodkami tohto typu KF40 a navyše montáž a demontáž prírub na tieto priechodky je veľmi rýchla a jednoduchá. Úprava príruby spočíva v navarení nerezovej trubky s vonkajším priemerom $1/4''$, na ktorej je pripojená redukčná spojka, a ďalej navarení spojky typu VCR a priechodky typu DN16CF, ktoré môžu byť v budúcnosti použité pre iné druhy experimentov. Nerezová trubka s redukčnou spojkou je orientovaná smerom do vákuovej komory z dôvodu nedostatku miesta na atmosferickej strane príruby (obvykle sa spojka s tesnením na-

chádza mimo vakuu [44]). Navyše, aby nenastala kolízia medzi spojkami, skrutkami a svorkou pre prírubu KF40 počas montáže, bolo nutné navariť všetky súčasti na prírubu excentricky. Upravená priechodka s teflonovým tesnením a optickým vláknom bola vyskúšaná, pričom nebol zaznamenaný žiadny negatívny vplyv na výslednú kvalitu vakuu v komore SEM Vega2.

Pri veľmi silnom pritiahnutí matice spojky sa môže vlákno vďaka veľkej deformácii teflonového tesnenia poškodiť. Preto je odporúčané maticu najprv pritiahnuť rukou a následne pomaly doťahovať kľúčom, až kým nie je možné vláknom pohybovať skrz dieru v tesnení.



Obr. 3.1: a) Spôsob tesnenia optického vlákna za použitia redukčnej spojky od firmy Swagelok (jedná sa o obojstrannú redukčnú spojku s veľkosťami 1/4" a 1/8") a teflonového tesnenia v tvare zrezaného kužela; b) náčrt tesnenia s uvedenými kótami (v mm).



Obr. 3.2: a) Špeciálne upravená vákuová prírubá (1 - priechodka typu DN16CF, 2 - prírubá typu KF40, 3 - Swagelok redukčná spojka, 4 - spojka typu VCR); b) súčasný stav SEM Vega2 s upravenými dvierkami vákuovej komory.

Počas merania je koniec vlákna nachádzajúci sa na atmosfére vyvedený až k PMT detektoru (čierne zariadenie na obr. 3.2b), respektíve k spektrometru. Keďže je vlákno uložené v tesnení nehybne, je treba zvýšiť obozretnosť pri vyvádzaní vlákna do detektoru, aby nedošlo k jeho poškodeniu alebo až roztrhnutiu.

3.2 Výroba sondy s optickým vláknom pre CPEM techniku

Najkritickejšou časťou tejto práce je práve výroba sondy, ktorá umožňuje zber CL v tesnej blízkosti vzorky, zatiaľ čo hrot, ktorým je sonda zakončená, mapuje topografiu jej povrchu. V nasledujúcich častiach je krok po kroku uvedený celý postup jej výroby, ktorý zahŕňa prípravu kremenných ladičiek a vytvorenie elektricky izolačnej parylénovej vrstvy na ich povrchu, leptanie optických vlákien a ich lepenie na ladičky, ich následné pokovenie pomocou IBS, úprava pre integráciu do SPM LiteScope a vytvorenie apertúry na hrote vlákna technikou FIB. Diskutované sú jednotlivé problémy, ktoré vznikli, prípadne môžu vzniknúť pri každom kroku postupu.

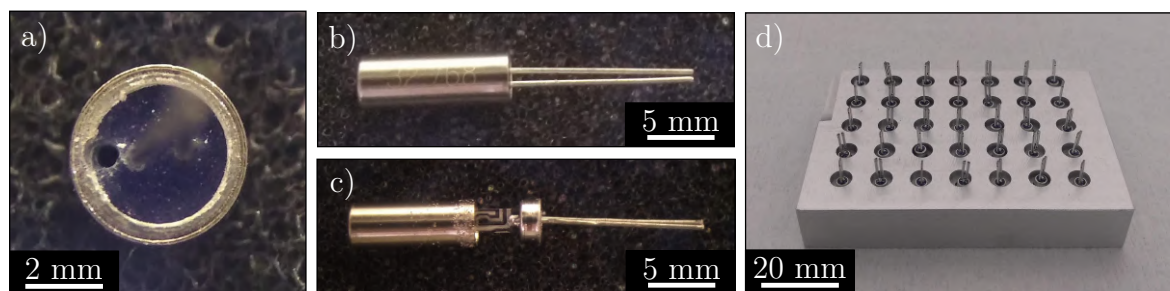
3.2.1 Príprava ladičiek a tvorba nevodivej vrstvy

V časti 2.1 bolo opísané použitie optického vlákna v kombinácii s kremennou ladičkou. V našom prípade pri výrobe sondy tohto typu je nutné pridať niekoľko ďalších krokov, ktoré sú opísané v tejto časti.

Pre vytvorenie robustnejšej sondy a zníženie počtu zničených sond počas postupu výroby je v prvom rade vyvrtaná diera pomocou ručnej vŕtačky s vrtákom o priemere 0,3 až 0,4 mm do pomerne tvrdej izolačnej časti obalu kremennej ladičky (obr. 3.3a). Vytvorená diera slúži pre lepšie uchytenie optického vlákna, ktoré je počas lepenia cez túto dieru prevlečené. Pri vŕtaní môže nastať poškodenie kremenných ramienok, ktoré má za následok zničenie ladičky a jej piezoelektrických vlastností. Z tohto dôvodu je najvhodnejšie použitie dostatočne krátkych vrtákov. Následne po vyvrtaní diery je použitý ručný pilník k miernemu zbrúseniu kovového krytu (obr. 3.3b), čo umožní odhalenie kremennej časti ladičky. Tento krok trvá niekoľko sekúnd a spočíva v pritlačení pilníku ku kovovému krytu ladičky a jeho horizontálnemu pohybu, pri ktorom sa začne pohybovať ladička po podložke. Postupnou deformáciou krytu nastáva jeho uvoľnenie (obr. 3.3c). Počas tohto postupu môže nastať poškodenie ladičky. Jej veľkou výhodou je však práve nízka cena a dostupnosť vo väčšine obchodov s elektrotechnickými potrebami. Ich výrobcovia ponúkajú rôzne prevedenia, ktoré sa môžu odlišovať napríklad veľkosťou, pracovnou teplotou alebo stabilitou kmitočtu.

Posledným krokom samotnej prípravy ladičiek je vytvorenie dôležitej elektricky izolačnej vrstvy na jej povrchu. Táto vrstva má za úlohu elektricky izolovať kovové elektródy vytvorené na povrchu kremenných ramienok od tenkej kovovej krycej vrstvy vzniknutej naprašovaním pomocou IBS (1.4). Pri tvorbe izolačnej vrstvy bolo spočiatku použitých niekoľko techník. Najjednoduchšou sa javila technika takzvaná *dip coating* [45], ktorá spočíva v namáčaní ladičiek do kvapalného polymérového laku. Ide o veľmi rýchlu metódu, u ktorej však nastáva niekoľko kritických problémov. Konkrétne sa jedná o nekompatibilitu izolačného laku s vákuovým prostredím a veľké narušenie rezonančných vlastností samotnej ladičky (oproti pôvodnému stavu) z dôvodu nadmerného zaťaženia kremenných ramienok lakom. Ďalej ide o nedostatočné vytvorenie vrstvy v okolí hrán ramienok. Tento jav nastáva z dôvodu vysokého povrchového napätia kvapaliny v oblasti hrán, čím je kvapalina z tejto oblasti odpudzovaná. Po následnom vytvorení tejto kovovej vrstvy na povrchu stuhnutého polymérového laku nastalo elektrické skratovanie elektród na kremenných ramienkach, čo zapríčinilo nefunkčnosť

ladičky. Rovnaké problémy nastali i pri aplikovaní dvojzložkového nevodivého epoxidového lepidla a ktoré taktiež počas tuhnutia vzlínalo mimo oblasť hrán ramienok.



Obr. 3.3: Postup úpravy kremennej ladičky: a) navrtanie malej diery pre optické vlákno; b) ladička ukrytá v kovovom kryte; c) uvoľnenie kovového krytu a odhalenie ladičky; d) upravené ladičky uložené v držiaku a pripravené na parylénovú depozíciu.

Najvhodnejšia metóda, ktorá preukázala veľmi uspokojivý výsledok, je depozícia parylénovej vrstvy (1.3). Parametre depozície¹ boli nastavené tak, aby bola na ladičkách vytvorená uniformná vrstva parylénu-C o hrúbke približne 3 μm , pričom i hrany boli pokryté. K uchyteniu ladičiek s odhalenými kremennými ramienkami slúžil špeciálne vyrobený držiak z duralu s celkovou kapacitou až 35 ladičiek určených pre jednu depozíciu (obr. 3.3d). Predpoklad, že táto vrstva je dostatočná, bol správny, pretože práca s ladičkami, na ktorých bola vytvorená vrstva práve s touto hrúbkou, vykazovala minimálnu zmätkovitost'. I prípadné jemné škrabance vzniknuté pri manipulácii kriticky neporušili izolačnú schopnosť vrstvy pri následnom naprášení kovovej vrstvy. Narušenie rezonančných vlastností vzniknuté touto technikou je zanedbateľne malé. Jediný efekt, ktorý v budúcnosti môže tvoriť problémy, je vytvorenie doskového kondenzátoru na povrchu kremenných ramienok. Parylénová izolačná vrstva delí elektródy na ramienkach od naprášenej kovovej vrstvy, čo vedie k vytvoreniu kondenzátoru s nenulovou kapacitanciou. Čím je parylénová vrstva hrubšia, tým je kapacitancia nižšia. Ak je kovová vrstva uzemnená, schopnosť rezonancie ladičky nie je nijako kriticky narušená a je možné ju použiť pri zázname spätnej väzby počas merania topografie (1.1.2 a 2.1). V opačnom prípade, ak je medzi vrstvou a vzorkou priložené napätie alebo je vrstva na plávajúcom potenciáli, nastáva silný vplyv kapacitancie vytvoreného kondenzátoru a ladičku nie je možné elektricky rozkmitať² do stavu rezonancie. Ladička potom stráca schopnosť tvoriť spätnú väzbu a je nepoužiteľná pre mapovanie topografie.

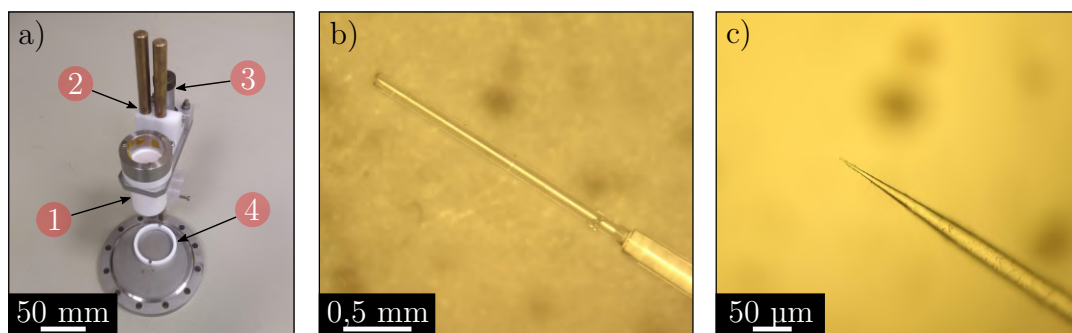
3.2.2 Leptanie optických vlákien v HF

Paralelným krokom popri úprave ladičiek je mokré leptanie optického vlákna (2.2) v HF pomocou modifikovanej Turnerovej metódy bez ochrannnej olejovej vrstvy, ktorej bola venovaná časť kapitoly 2.1. Pred leptaním je každé optické vlákno najprv zrezané na dĺžku približne 80 cm, čo je v našom prípade dostatočné pre výrobu sond použiteľných v kombinácii zariadení SPM LiteScope a SEM Vega2.

¹Depozíciu vykonal Ing. Imrich Gablech, Ph.D. na zariadení SCS Labcoter 2 na CEITEC VUT.

²Parazitný vplyv kapacitancie samotnej ladičky má vplyv na tvar rezonančnej krivky a je možné tento vplyv kompenzovať, avšak v tomto prípade je taký silný, že riadiaca elektronika mikroskopu ho nedokáže potlačiť.

V rámci Ústavu fyzikálneho inžinierstva (ÚFI) je používaná špeciálne vytvorená aparátúra (obr. 3.4a), ktorá umožňuje súčasné leptanie až siedmich optických vlákien. Pozostáva z teflonového kalíšku s upevnenými siedmimi tenkými injekčnými ihlami a z držiaku s hrubým a jemným posuvom. Pred leptaním je nutné koniec vlákna najprv zbaviť ochranného polymérového obalu na dĺžke približne 2 mm (obr. 3.4b). Jedná sa o dĺžku, ktorá sa postupom času ukázala ako najvhodnejšia pri našej aplikácii. Následne sú takto pripravené vlákna nastrčené skrz ihly vytrčajúce odhaleným koncom a malou časťou obsahujúcou aj polymérový obal. Po nastrčení vlákien je teflonový kalíšok upevnený v držiaku. Posledným krokom prípravy leptania je vloženie banky s približne 48% HF do objímky v spodnej časti držiaku a posunutie kalíšku k banke až nastane ponorenie odhalených koncov vlákien do kyseliny. Bolo zistené, že optimálna doba, počas ktorej sú vlákna ponorené v takto pripravenej HF, je viac ako 50 minút [46]. Vyleptané hroty (obr. 3.4c) majú v tomto prípade vhodný tvar pre ďalšiu manipuláciu a úpravu. V tejto diplomovej práci však nebude detailnejšie rozobratý vplyv dĺžky doby leptania na výsledný geometrický tvar hrotu vlákna. Avšak u techniky SNOM môže byť pri niektorých meraniach práve tvar hrotu kritickým parametrom.



Obr. 3.4: Proces leptania optického vlákna: a) aparátúra používaná na ÚFI (1 - teflonový kalíšok s injekčnými ihlami, 2 - vedenie pre zvislý lineárny posuv, 3 - mikroskrutka pre jemný posuv, 4 - objímka); b) koniec vlákna s odstráneným polymérovým obalom; c) vyleptaný hrot vlákna.

Počas tohto procesu je nutné zaobchádzať s vyleptaným vláknom nadmieru opatrne, aby sa hrot nepoškodil. Všeobecne môže poškodenie nastať pri vyťahovaní vlákien z kalíšku, ich namotávaní alebo ukladaní do prenosnej krabičky. Práve na ich správne uchovávanie je potrebné klásť vysoké nároky, pretože náraz alebo samovoľné odmotanie vlákna môže spôsobiť zničenie hrotu. Každá ďalšia manipulácia s vláknom, ako napríklad lepenie na ladičku (3.2.3), naprašovanie zlatej vrstvy (3.2.4), kontaktovanie na doštičku plošných spojov (3.2.5), tvorba apertúry na hrote vlákna (3.2.6) alebo samotné meranie (3.3) môže taktiež spôsobiť nevratné zničenie hrotu. V tomto prípade je nutné zrezať vlákno ďalej od oblasti zničeného hrotu a začať celý proces leptania a úpravy od začiatku. Ak vlákno nie je stále pokovené a nastalo iba nepatrné otupenie hrotu, je možné opakovane leptať vlákno v skrátenom čase. Táto možnosť sa týka tiež vlákna nalepeného na ladičku s kvalitne pripravenou parylénovou izolačnou vrstvou (3.2.1), ktorá neprepustí výpary kyseliny až ku kremenným ramienkam, ktoré by sa v opačnom prípade poškodili, čo by viedlo k strate funkcionality ladičky. Prípadne, ak je parylénová vrstva schopná odolávať výparom i dlhodobo, je možné celý proces leptania realizovať s nevyleptanými vláknami prilepenými na ladičkách. Ide o ekonomickejšiu prípravu vlákien, pri ktorej je možné redukovat počet zničených hrotov vďaka

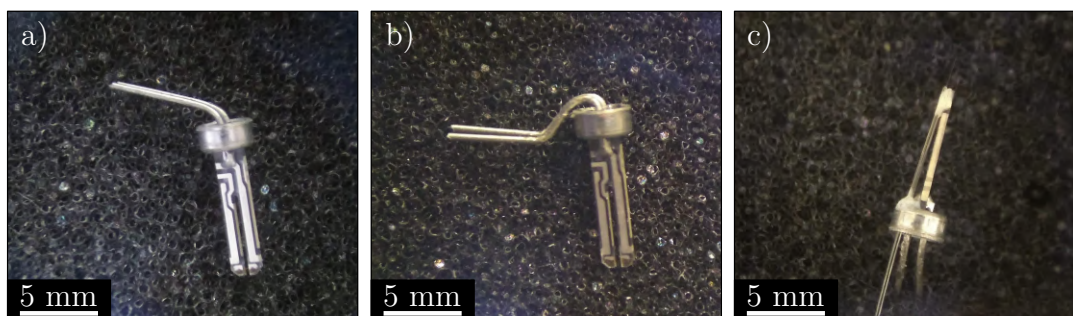
ergonomickejšej manipulácii.

Pri neopatrnom pohybe vlákien počas ponárania do kyseliny môže nastať jej nechcené vzlínanie až pod povrch ochranného polymérového obalu, čo má za následok podleptávanie a stenčenie vlákna pod týmto obalom. Neskôr počas ďalších úprav môže pri ohýbaní vlákna dôjsť k jeho zlomeniu a vlákno s hrotom je už ďalej nepoužiteľné.

3.2.3 Lepenie optických vlákien na ladičky

Spojenie optického vlákna s ladičkou použitím lepidla je veľmi delikátna úloha, pretože tento krok silne ovplyvňuje schopnosť ladičky kmitať a tým aj výslednú funkcionálnosť spätnej väzby pri meraní topografie vzorky (2.1).

Pred samotným lepením sú kontakty ladičky (takzvaný excitačný a detekčný) najprv zahnuté tak, aby bolo možné ladičku použiť v polohe, kedy na hrot vlákna pôsobí prevažne šmyková sila (obr. 2.3c). Môže ísť o jednoduché priame zahnutie kontaktov (obr. 3.5a), pri ktorom je však manipulácia s ladičkou zložitejšia, alebo o komplikovanejšie oblúkové zahnutie (obr. 3.5b), vďaka ktorému je možné oveľa ľahšie uchopiť ladičku pinzetou. V oboch prípadoch je potrebné pri ohýbaní opatrne narábať s ladičkou, ktorá má na ramienkach vytvorenú parylénovú vrstvu. I malé škrabnutie parylénovej vrstvy môže mať fatálne následky a ladička by už bola ďalej nepoužiteľná. Najvhodnejším spôsobom, ako chrániť ramienka s parylénovou vrstvou počas ohýbania kontaktov, je nastrčenie pôvodného kovového krytu na ladičku (obr. 3.3c). V tomto prípade žiadne poškodenie parylénovej vrstvy dosiaľ nenastalo.



Obr. 3.5: Snímky ladičky získané optickým mikroskopom: a) priame zahnutie kontaktov; b) oblúkové zahnutie kontaktov; c) lepenie vlákna na ladičku epoxidovým lepidlom.

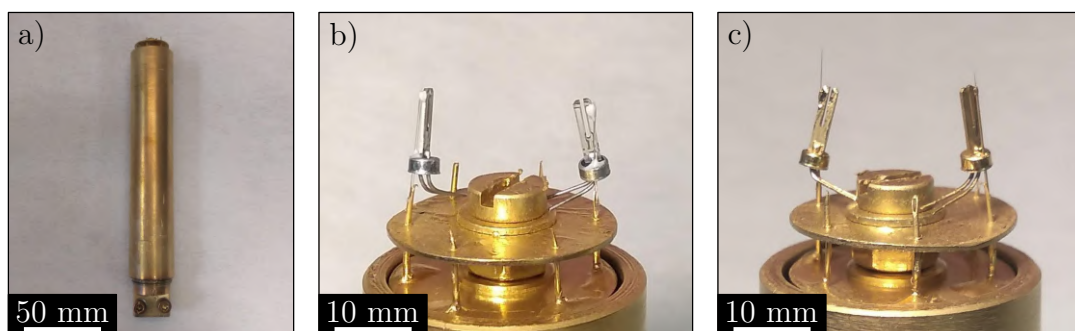
Po zahnutí kontaktov prichádza na rad opatrné prestrčenie optického vlákna skrz navŕtanú dieru v izolačnej časti ladičky (obr. 3.3a). Vlákno s hrotom je nastavené do vhodnej polohy voči ramienku ladičky a následne je aplikované malé množstvo nevodivého (nie nutne, parylénová vrstva by mala dostatočne izolovať i vodivé lepidlo) epoxidového lepidla do miesta ich dotyku (obr. 3.5c) a diery, cez ktorú je vlákno prevlečené. V tejto chvíli je možné vláknom jemne pohybovať a ladiť jeho polohu voči ramienku. Pre rýchle stuhnutie lepidla je vhodné použiť teplovzdušnú pištoľ so slabým prúdom vzduchu, aby nedošlo k nechcenému pohybu vlákna. Kritickým problémom môže byť použitie veľkého množstva lepidla, ktoré nadmerne zaťažuje ramienko a tým sa naruší schopnosť rezonancie celej ladičky. Prípadne môže ísť o príliš horúci prúdiaci vzduch z pištole (dostatočná teplota pre urýchlenie tuhnutia sa pohybuje okolo 150 °C), ktorý môže narušiť parylénovú vrstvu alebo piezoelektrické vlastnosti kremenných ramienok³.

³Ak teplota piezoelektrického materiálu prekročí kritickú hodnotu zvanú Curieho teplota, materiál

3.2.4 Naprášenie zlatej vrstvy

Tvorba tenkých vrstiev v rámci ÚFI je často realizovaná naprašovacím depozičným systémom s iónovými zdrojmi Kaufmanovho typu [47]. Vznik iónov je podmienený termálnou emisiou elektrónov z katódy, ktoré sú nasledne elektrickým poľom priťahované k anóde a pri svojom pohybe zrážkami ionizujú atómy argónu kontinuálne vpúšťané do oblasti v blízkosti elektród. Naviac je trajektória letiacich elektrónov deformovaná statickým magnetickým poľom do tvaru špirály, čo vedie k predĺženiu dráhy ich letu smerom k anóde a zvýšeniu pravdepodobnosti zrážky s atómami argónu. Obsluha depozičného systému je z veľkej časti automatizovaná pomocou počítaču, čo umožňuje komfortné riadenie depozície [48, 49]. Celý proces prebieha vo vákuu pri tlaku približne 2×10^{-5} mbar, pričom vysoká čistota vzorky, v našom prípade ladičiek s nalepenými optickými vláknami, nie je nutná.

Veľkou výhodou tohto procesu, podobne ako pri leptaní, je možnosť vykonávať depozíciu na viacerých ladičkách s vláknami naraz. Za použitia špeciálne vyrobeného držiaku (obr. 3.6a) v rámci ÚFI je možné súčasné pokovenie až šiestich optických vlákien pre tvorbu SNOM sond. V našom prípade sú v tomto držiaku počas depozície vložené najviac 3 vlákna s odhalenou časťou, kde je prilepená ladička, aby nedošlo k ich poškodeniu počas vkladania alebo vyťahovania z držiaku. Optické vlákna sú prevlečené cez injekčné ihly a chránené obalom držiaku. Ladičky s vytŕčajúcim vláknom (3.6b) sú následne pripravené na pokovenie.



Obr. 3.6: Tvorba tenkej zlatej vrstvy technikou IBS za použitia depozičného systému na ÚFI v čistých laboratóriách: a) držiak pre optické vlákna; b) vlákna s ladičkami vložené v držiaku a pripravené na depozíciu; c) pokovené ladičky s vláknami.

V prvom kroku je naprášená veľmi tenká adhézna titanová vrstva o hrúbke približne 3 nm. Potom je naprášené zlato (prípadne sa môže použiť hliník, ide o často používané kovy pri tvorbe SNOM sond) s hrúbkou približne 150 nm [50]. Vrstva zlata s touto hrúbkou vytvorí dostatočné pokrytie ladičky pre odvedenie prebytočného náboja z jej povrchu, no najdôležitejším aspektom je útlm dopadajúceho svetla na optické vlákno. Ladičky s vláknami pri depozícii rotujú, aby nastalo ich homogénne pokrytie. Z toho dôvodu je skutočná hrúbka vrstvy menšia ako zaznamenáva nehybný hrúbkometer v blízkosti ladičiek. Bolo zistené, že takto vytvorená vrstva na ladičkách má skutočnú hrúbku asi 3/4 násobok hodnoty, ktorú ukazuje hrúbkometer [50]. Čiže k pokoveniu ladičiek (t. j. k tvorbe vrstvy s hrúbkou 150 nm) je potrebné naprášiť približne 200 nm hrubú vrstvu zaznamenanú hrúbkometerom.

stráca svoje pôvodné piezoelektrické vlastnosti [51].

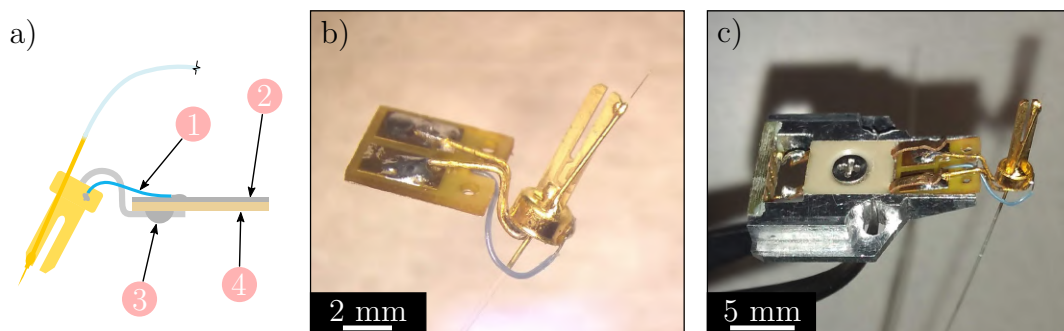
Po dostatočnom pokovení (obr. 3.6c) sú ladičky s vláknami pripravené na ďalší krok, ktorým je nakontaktovanie k doštičkám plošných spojov.

3.2.5 Úprava sondy pre SPM LiteScope

Pre ergonomické používanie sondy je pokovená ladička s vláknom nakontaktovaná k malej doštičke plošných spojov (obr. 3.7a a 3.7b). Pre excitačný i detekčný kontakt sú vytvorené vzájomne izolované kovové plošné spoje na povrchu doštičky. Na jej vrchnej strane je vytvorená vodivá vrstva, ku ktorej je vodič pripojený tenký drôtik vyvedený až ku kovovému obalu ladičky. Táto vrstva slúži na uzemnenie kovového obalu, ktoré je potrebné k jej funkčnosti (dôvod bol spomenutý už v časti 3.2.1).

Rovnako i pri tomto kroku je nutné narábať s ladičkou veľmi opatrne. Okrem poškodenia hrotu môže nastať po škrabnutí povrchu ladičky skrat medzi jej elektródami a vrchnou kovovou vrstvou. Týmto sa stane ladička s vláknom už ďalej nepoužiteľná a nie je možné ju použiť pre spätnú väzbu počas merania. Veľkou výhodou pri manipulácii je možnosť uchytenia doštičky pomocou pinzety skrz navírané diery.

Rozmery doštičky sú prispôsobené držiaku sond (obr. 3.7c), čo umožňuje veľmi jednoduchú integráciu sondy do SPM LiteScope [52]. Poloha sondy v držiaku je pomerne stabilná vďaka tlaku dvoch vzájomne izolovaných bronzových plieškov na kontakty doštičky. Pomocou týchto plieškov je excitačný i detekčný kontakt z ladičky ďalej vyvedený pomocou sofistikovaného elektrického prepojenia až ku predzosilovaču signálu vnútri meracej jednotky SPM LiteScope. Šasi držiaku je uzemnené spolu so šasi meracej jednotky SPM LiteScope (1.1.1) pre odvedenie prebytočného náboja pri meraní v elektrónovom mikroskope. Z tohto dôvodu je vrchná strana doštičky priamo v kontakte s uzemneným šasi držiaku, čím je zároveň uzemnený i kovový obal ladičky.



Obr. 3.7: a) Schéma kontaktovania ladičky na doštičku plošných spojov (1 - drôtik slúžiaci k uzemneniu obalu ladičky, 2 - vodivá vrstva na vrchnej strane doštičky, 3 - pripojenie excitačného i detekčného kontaktu k doštičke, 4 - doštička); b) pohľad z optického mikroskopu na ladičku s doštičkou; c) upevnenie doštičky s ladičkou v držiaku sond pre SPM LiteScope. S láskavým dovolením firmy NenoVision, s.r.o.

3.2.6 Vytvorenie apertúry na hrote optického vlákna

Pre tvorbu apertúry na hrote pokoveného vlákna pomocou techniky FIB bolo použité zariadenie FIB-SEM Lyra3⁴ (zvaný aj *Dual Beam* systém) od firmy TESCAN Brno,

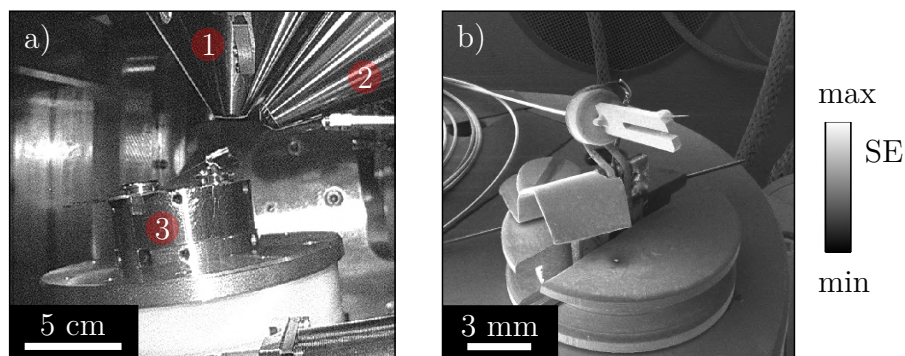
⁴Pri celom procese obsluhy mikroskopu asistoval kolega Lukáš Zezulka.

s.r.o., ktoré sa nachádza na CEITEC VUT. Okrem iného je zariadenie vybavené aj doplnkovými technikami ako sú napríklad systém vstrekovania plynu používaný pri depozičných procesoch (GIS, *Gas Injection System*) alebo röntgenová energiovo-disperzívna spektroskopia (EDX, *Energy Dispersive X-Ray spectroscopy*), ktoré je možné tiež použiť v budúcnosti pri zložitejších úpravách hrotu a jeho charakterizácii [53]. Zariadenie umožňuje použitie či už detektoru sekundárnych elektrónov (SE, *Secondary Electrons*) alebo aj spätne odrazených elektrónov (BSE, *Backscattered Electrons*). Detektor SE je najčastejšie používaný a zobrazuje najmä morfológické vlastnosti vzorky, zatiaľ čo použitím BSE detektoru je možné zobrazovať i materiálový kontrast.

V FIB-SEM Lyra3 je iónový zväzok natočený voči elektrónovému zväzku, pričom sa stretávajú v jednom pracovnom bode (obr. 3.8a). Konkrétne sa jedná o gáliové ióny, ktoré sa tvoria z gália v kvapalnej fáze [54]. Vhodným nastavením parametrov tohto zväzku je možné zobrazovať vzorku, avšak materiál z jej povrchu je pomaly odprašovaný. Alternatívne je možné vzorku rezať, t. j. lokálne odprašovať z nej materiál.

Pre dosiahnutie vhodnej polohy vzorky počas jej zobrazovania alebo úpravy pomocou iónového zväzku slúži manipulátor, ktorým pohybujú počítačom ovládané motory v 5 osiach (3 osi s lineárnym posuvom, rotácia a náklon) [53].

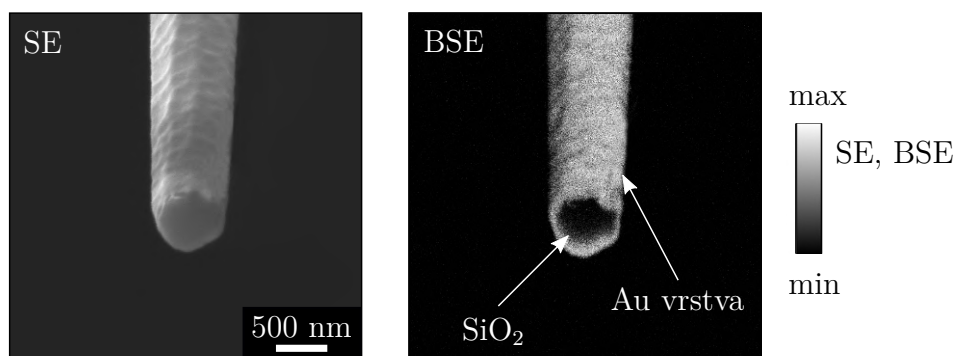
Ladička s nalepeným optickým vláknom bola upevnená v špeciálne upravenom držiaku (obr. 3.8b) a vložená do manipulátoru. Pri vkladaní je potrebné jemne manipulovať so zmotaným vláknom, ktoré navyše z dôvodu lepšej stability a zamedzenia nežiadúcich vibrácií pri zobrazovaní môže byť prilepené k držiaku na manipulátore vodivou uhlíkovou páskou. Odvedenie náboja z pokovenej ladičky umožňuje práve vodivé prepojenie pomocou drôtku a vodivej vrstvy na vrchnej strane doštičky (obr. 3.7a). Vďaka tomu nenastáva jej nabíjanie a následná deformácia obrazu.



Obr. 3.8: Snímky z FIB-SEM Lyra3: a) pohľad do vnútornej komory zachytený infračervenou kamerou (1 - objektív elektrónového zväzku, 2 - objektív iónového zväzku, 3 - manipulátor pre vzorky), b) ladička s vláknom upevnená v držiaku, zosnímané detektorom SE.

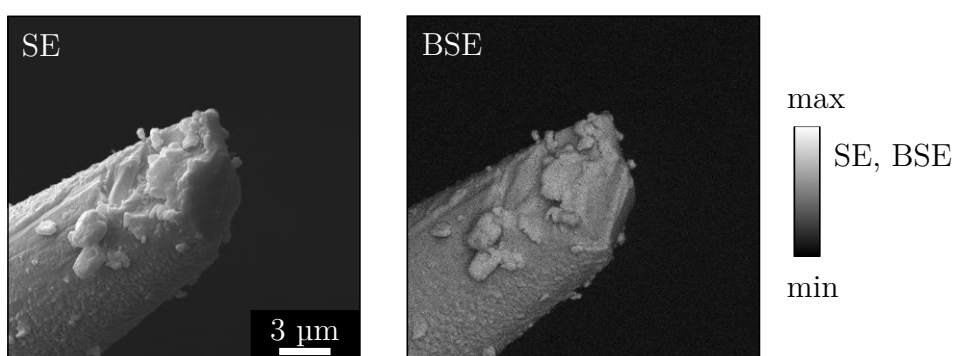
Tento krok postupu úpravy hrotu je z technického aj časového hľadiska najnáročnejší, keďže ide o veľmi jemnú úpravu, ktorá v konečnom dôsledku môže hrot nevratne zničiť. Zobrazením hrotu pri dostatočne veľkom zväčšení a jeho vhodným natočením voči elektrónovému a iónovému zväzku je následne hrot zrezaný tak, že je odhalené sklo (SiO_2 - oxid kremičitý) optického vlákna (obr. 3.9). V našom prípade je zlatá vrstva po zrezaní hrotu jasne rozlíšiteľná od skla (snímka z BSE detektoru). V tejto diplomovej práci nebol riešený geometrický tvar hrotu, i keď pri tvorbe SNOM sond je práve kritickým parametrom. Taktiež bola vynechaná jemná úprava hrotu pomocou FIB bezprostredne po leptaní v HF. Preto pri výrobe apertúr sme sa uspokojili i s veľkosťami

približne 500 nm a viac, keďže tvar hrotov vlákien nebol ideálny pre výrobu menších apertúr. V budúcnosti však bude ich výroba oveľa dôslednejšia, rovnako ako je uvedené napríklad v prácach [46, 50]. Takto veľkou apertúrou by mal byť prenesený dostatok CL signálu pri meraní, avšak ako nevýhoda sa môže javiť neostroť hrotu, čo môže mať za následok meranie skreslenej topografie vzorky.



Obr. 3.9: Detailný záber na zrezaný hrot: snímka z SE detektoru zobrazuje predovšetkým morfológiu hrotu, u snímky z BSE detektoru je možné naopak vidieť materiálový kontrast medzi naprášenou zlatou vrstvou a vláknom z SiO_2 .

Ako bolo už spomenuté v predošlých kapitolách, neopatrná manipulácia počas leptania vlákien, jeho lepenia na ladičku i naprašovania zlatej vrstvy môže spôsobiť zlomenie hrotu. I jemný náraz vlákna spôsobí jeho roztrieštenie (obr. 3.10). Jeho opätovným leptaním v HF je možné hrot získať späť (3.2.2), avšak je nutné tento krok spraviť pred pokovením hrotu (3.2.4). Na uvedenom obrázku je už však hrot pokovený, takže sa stáva ďalej nepoužiteľný. Na snímke z BSE detektoru je vidieť jeho homogénne pokrytie zlatou vrstvou, takže jeho zlomenie muselo nastať pred naprašovaním tejto vrstvy.



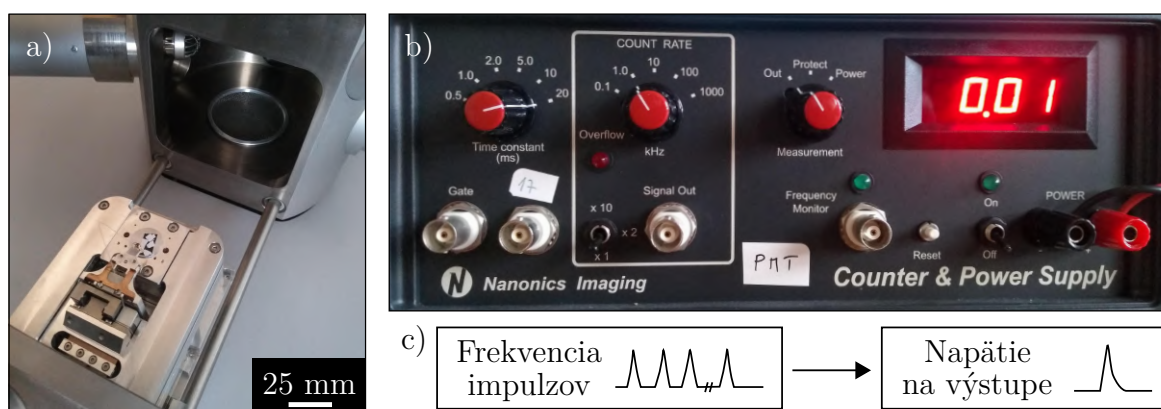
Obr. 3.10: Snímka hrotu znehodnoteného nárazom, ktorý je už ďalej nepoužiteľný pri meraní. U snímky z BSE detektoru je badateľné, že na roztrieštenom hrote sa už nachádza zlatá vrstva, takže náraz musel nastať pred jeho naprašovaním.

3.3 Meranie CL rôznymi prístupmi

V tejto časti sú uvedené výsledky z meraní CL, ktoré boli získané najprv nepokoveným optickým vláknom, potom pokoveným optickým vláknom bez apertúry a neskôr i s vytvorenou apertúrou. V prvom uvedenom prípade sa jedná o experimentálne merania so snahou o získanie najvyššieho možného signálu nepokoveným vláknom. Počas týchto experimentov išlo o osvojenie si techniky a pochopenie problematiky merania CL signálu. Taktiež bolo sledované, ako vplyva aj samotné optické vlákno na meranie, t. j. či vytvára nežiadúci typ signálu alebo či nastáva prípadná korelácia medzi signálom z detektoru sekundárnych elektrónov alebo topografiou a signálom z PMT (1.2.2). Po pokovení vlákna bol sledovaný očakávaný pokles CL signálu, avšak nabíjanie vlákna pri vyšších urýchľovacích napätiach (desiatky kV) bolo potlačené. Nárast detegovaného signálu bol zaznamenaný až po vytvorení apertúry na jeho hrote technikou FIB (3.2.6).

Ako vzorka je najprv použitá fosforeskujúca vrstva typu P43 ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$) vykazujúca najintenzívnejšiu emisiu svetla v oblasti vlnovej dĺžky približne 545 nm [55]. Neskôr bola použitá modrá dióda emitujúca svetlo (LED, *Light Emitting Diode*), ktorej povrch vykazuje CL v modrej oblasti spektra s pomerne vysokou intenzitou signálu. Nakoniec boli pomocou suchého leptania vytvorené štruktúry o rozmeroch stoviek nanometrov až jednotiek mikrometrov v hliníkovej vrstve nachádzajúcej sa na substráte fluoritu vápenatého (CaF_2) s CL v intervale približne 300 nm až 550 nm [56].

Pre detekciu fotónov vzniknutých v komore SEM Vega2 (obr. 3.11a) je použitý už spomenutý PMT detektor (konkrétne sa jedná o kanálový fotonásobič - model MP942) s kontrolérom od firmy Nanonics Imaging Ltd. (obr. 3.11b). Napätie na výstupe kontroléru detektoru závisí na frekvencii detegovaných impulzov zaznamenaných pomocou PMT (obr. 3.11c). Spektrálna citlivosť PMT udávaná výrobcom je 165 nm až 650 nm, pričom kvantová účinnosť fotokatódy klesá so zvyšujúcou sa vlnovou dĺžkou [57]. Pri zaznamenaní spektra fosforeskujúcej vrstvy bol použitý spektrometer HR2000 od firmy Ocean Optics, Inc. s vlastným ovládacím softvérom.



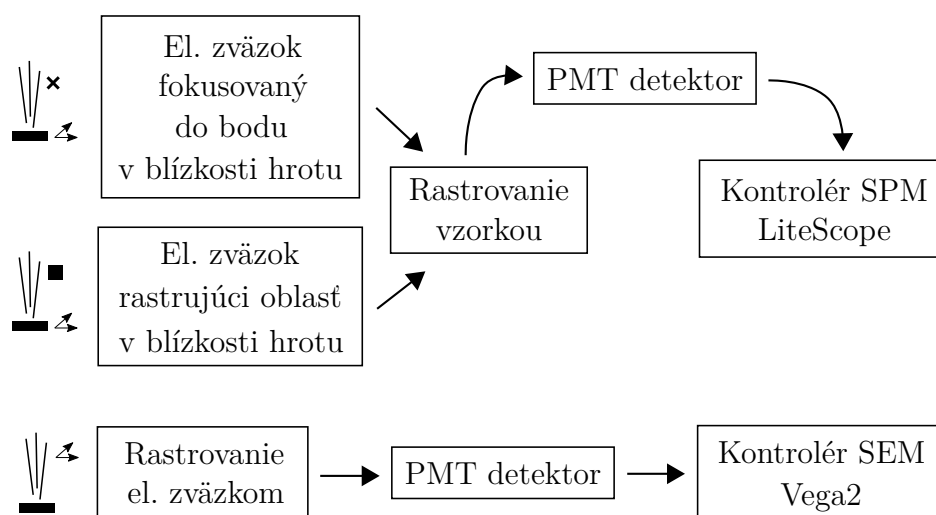
Obr. 3.11: a) SPM LiteScope upevnený v dverkách SEM Vega2; b) kontrolér PMT detektoru s prepínačmi citlivosti (*Count rate*) a vyhladzovacieho filtru (*Time constant*); c) schéma prevedenia frekvencie detegovaných impulzov z PMT na napätie na výstupe kontroléru detektoru.

Na obr. 3.12 je vidieť schématické zapojenie výstupu kontroléru PMT detektoru v konkrétnych situáciach. SPM LiteScope umožňuje meranie, pri ktorom sa rastruje

vzorkou alebo elektrónovým zväzkom (obr. 1.9a a 1.9b). V budúcnosti je však možné po jeho konštrukčnej úprave v podobe modulu rastrovať i sondou. Počas rastrovania vzorkou je výstup kontroléru PMT detektoru spracovaný kontrolérom SPM LiteScope, pri rastrovaní elektrónovým zväzkom je spracovaný kontrolérom SEM Vega2. V druhom prípade je obraz vytvorený podobne ako pri použití SE alebo BSE detektoru v softvéri SEM, avšak pomocou hodnôt napätia z výstupu kontroléru PMT detektoru. Doba trvania dopadu elektrónového zväzku do jedného bodu (*dwell time*) bola pri každom meraní 10 ms. Pri spracovaní nameraných dát bol použitý softvér Gwyddion [58].

Mapy zaznamenaného CL signálu pomocou PMT detektoru spolu s nameranou topografiou alebo signálom z detektoru SE sú uvedené v nasledujúcich podkapitolách. Taktiež bolo zmerané spektrum fosforeskujúcej vrstvy typu P43 [59].

Pre lepšie vizuálne rozlišovanie vzoriek sú použité rôzne palety intenzity CL. Pri mapách CL intenzity, kedy je výstup z kontroléru PMT detektoru spracovaný kontrolérom SPM LiteScope, sú uvedené hodnoty napätia v jednotkách volt. V konfigurácii, keď je rastrované elektrónovým zväzkom a signál z PMT detektoru je spracovaný kontrolérom SEM Vega2, sú mapy v normalizovaných hodnotách CL intenzity.



Obr. 3.12: Schéma prepojenia zariadení pri jednotlivých meracích režimoch s piktoqramami, ktoré sú uvedené pri každom meraní CL pre lepšiu grafickú orientáciu. Pri rastrovaní vzorkou môže ísť o lokálnu tvorbu CL pomocou fokusovaného elektrónového zväzku do bodu. Alebo môže ísť o tvorbu CL v širokej oblasti pomocou softvérového rastrovacieho okienka (o veľkosti približne $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$), skrz ktoré rastruje zväzok. Okienko v prvom priblížení predstavuje elektrónový zväzok s niekoľkonásobne väčšou stopou v porovnaní s jeho fokusáciou do bodu.

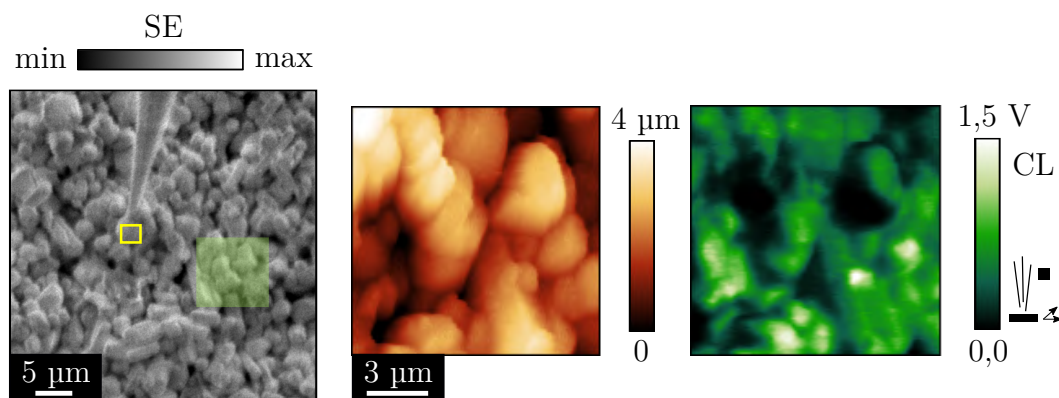
3.3.1 Meranie CL nepokoveným optickým vláknom

V tejto časti sú uvedené výsledky meraní CL pomocou vyleptaného optického vlákna bez naprášenej zlatej vrstvy. Išlo o nadobudnutie praktických skúseností a riešenie problémov vzniknutých pri tejto technike. Vhodné nastavenie citlivosti, vyhladzovacieho filtra a frekvencie rastrovania vzorkou je pri tomto type meraní kľúčové (obr. 3.12). Prirodzene, pri dostatočne vysokom CL signále môže byť rastrovanie vzorkou rýchlejšie, pretože počet detegovaných impulzov nad jednotlivými bodmi mapy je vysoký. Pri

meraniach vzoriek s pomerne slabou CL je však potrebné zvýšiť expozičný čas nad jednotlivými bodmi, aby skreslenie výslednej mapy bolo čo najmenšie.

Jednou z prvých skúšok bolo sledovanie napätia na výstupe kontroléru PMT detektoru po priblížení hrotu vlákna k fosforeskujúcej vrstve typu P43. Spočiatku bol výstup zapojený do kontroléru SPM LiteScope, čo podľa schémy 3.12 znamená, že bolo nutné rastrovať vzorkou (obr. 3.13 a 3.14). To umožnilo i meranie topografie, ktorá silne závisí od ostrosti hrotu. Za zmienku stojí, že ladička s vláknom bola počas merania rozkmitaná v oblasti rezonančnej frekvencie cca 32 kHz (2.1). Počas merania sa nachádzala v polohe, kedy na hrot pôsobili prevažne šmykové sily (obr. 2.3c). CL signál z fosforeskujúcej vrstvy bol pri zbere nepokoveným vláknom intenzívny a jeho mapa závisela od spôsobu excitácie CL, t. j. či išlo o excitáciu v oblasti hrotu rastrovacím okienkom (obr. 3.13) alebo o lokálnu excitáciu fokusovaným elektrónovým zväzkom (obr. 3.14).

Pri použití rastrovacieho okienka, kedy je excitovaná široká oblasť v okolí hrotu rýchlym rastrovaním zväzku, nie je možné korelatívne zaznamenávať signál z SE detektoru. Pre to je potrebné použiť fokusovaný elektrónový zväzok, ktorý tvorí práve podstatu CPEM techniky (1.1.2). V prípade nepokoveného vlákna s excitáciou vo veľkej oblasti je mapa CL signálu korelujúca s topografiou (obr. 3.13). Mapa CL signálu je tvorená integrálnym zberom z celej excitovanej oblasti a daná hodnota intenzity je priradená bodu, kde sa nachádzal hrot vlákna nad vzorkou. Konvolúciou rôznych faktorov, ako je napríklad topografia vzorky, miesto excitácie, oblasť rekombinácie, poloha alebo tvar hrotu, získava CL mapa rôzne nedostatky oproti zberu parabolickým zrkadlom (1.2.2) [20, 60]. Je vidieť, že pri členitom povrchu fosforeskujúcej vrstvy môžu v niektorých oblastiach vznikať tieňe (t. j. miesta s nízkou intenzitou). Emitované fotóny nie sú pravdepodobne naviazané do optického vlákna z dôvodu zložitej geometrie topografie vzorky, inak povedané, sú blokované okolitými zrnami, a preto pri integrálnom zbere z celej oblasti je intenzita nízka.

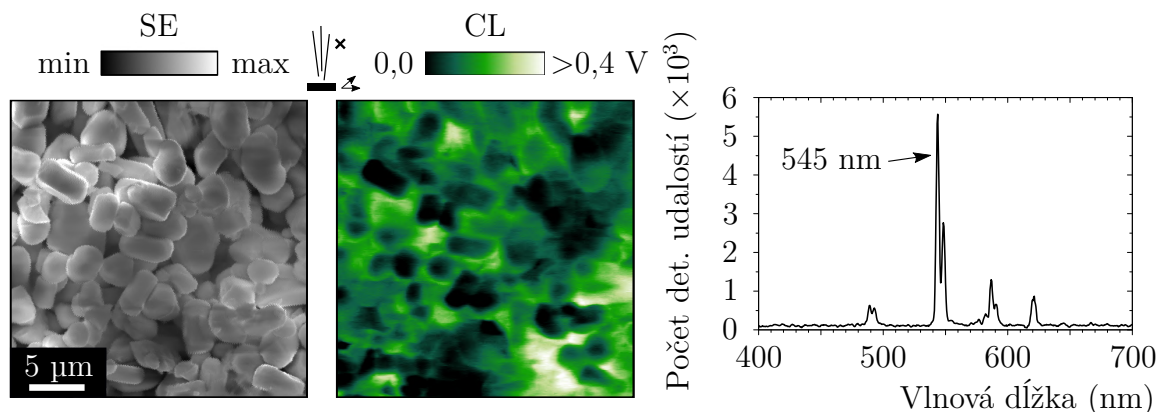


Obr. 3.13: Meranie fosforeskujúcej vrstvy typu P43, pričom rastrovanie prebiehalo vzorkou, za použitia excitácie pomocou rastrovacieho okienka s veľkosťou cca $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ v okolí hrotu (energia primárnych elektrónov bola 4 keV). Na snímke získanej SE detektorom znázorňuje žltý obdĺžnik veľkosť a polohu okienka a priesvitný zelený štvorec značí oblasť získanej topografie a CL mapy.

Ak pri rastrovaní vzorkou nastáva excitácia fokusovaným elektrónovým zväzkom vo vzdialenosti jednotiek mikrometrov (cca $2 \mu\text{m}$ až $5 \mu\text{m}$) od hrotu nepokoveného vlákna, je priebeh merania podobný ako za použitia parabolického zrkadla (1.2.2). Nastáva okamžitá korelácia signálu z detektoru SE, intenzity CL (obr. 3.14) a topografie (1.1). I v tomto prípade u vzoriek s členitou topografiou (napríklad fosforeskujúca vrstva)

je vidieť silný vplyv topografického faktoru na výslednú mapu CL [60]. Mikrokryštálom, ktoré sa nachádzajú v momente excitácie vyššie ako hrot kopírujúci topografiu, je priradená nízka hodnota intenzity, pretože vzniknuté fotóny z týchto miest majú problém s nadviazaním do optického vlákna. Problémom môže byť i drift elektrónového zväzku voči hrotu, t. j. keď postupom času pri meraní nastáva excitácia vo vzdialenejších miestach od hrotu a klesá tým hodnota meranej intenzity CL. Alternatívne môže drift spôsobiť dopad zväzku na hrot optického vlákna. Od tohto momentu je bezvýznamné pokračovať v meraní, pretože nenastáva dopad primárnych elektrónov priamo na vzorku. Jeden z najčastejších dôvodov vzniku príliš rýchleho driftu zväzku je nabíjanie vlákna alebo vzorky. Aby tento jav nenastal, je kľúčové nastavenie vhodných parametrov zväzku primárnych elektrónov, hlavne ich energie.

Na obr. 3.14 sa nachádza aj príslušné optické spektrum fosforeskujúcej vrstvy. Jeho tvar zodpovedá výrobcom udávanému spektru [59], avšak menšie píky nie sú viditeľné najmä z dôvodu vysokej hladiny šumu. Pri použití spektrometra s chladeným CCD čipom by bolo možné zaznamenať i jemnejšie details. Taktiež i fotóny s vlnovou dĺžkou mimo oblasti prenosu optického vlákna (2.2) majú nižšiu pravdepodobnosť prechodu skrz optickým vláknom až k detektoru. Týmto sú prípadné píky mimo oblasti prenosu utlmené a neprejavia sa vo výslednom spektre. Problémom by mohol byť tiež vysoký absorpčný pík v oblasti prenosu, ktorý by mohol tvar nameraného spektra ovplyvniť.

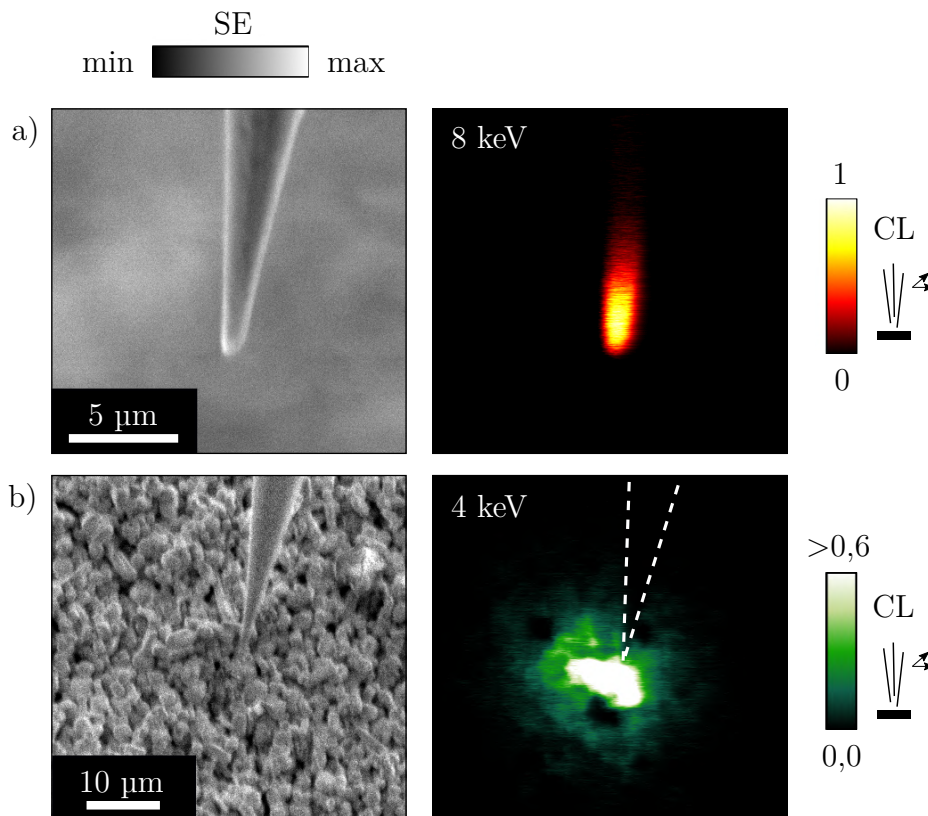


Obr. 3.14: Meranie fosforeskujúcej vrstvy typu P43 za použitia fokusovaného elektrónového zväzku, s energiou primárnych elektrónov 20 keV, v statickej vzdialenosti cca 5 μm od hrotu optického vlákna. Spektrum vrstvy zaznamenané spektrometrom HR2000 vykazuje výrazný pík u vlnovej dĺžky približne 545 nm.

Pri zbere svetelného signálu zo vzoriek s výraznou CL by nemali nastať kritické problémy. V opačnom prípade už dôležitú rolu hrajú parazitné vplyvy [20]. Časť optického vlákna, ktorá vystupuje z komory SEM a vstupuje do PMT, by mala byť dostatočne tienená od svetla v miestnosti, aby nebol do meraní vnesený nadmerný šum.

I samotné optické vlákno v blízkosti miesta dopadu zväzku primárnych elektrónov vnáša do merania parazitný signál. Je to spôsobené hlavne tým, že BSE s dostatočne vysokými energiami interagujú s optickým vláknom, čo má za následok tvorbu CL v SiO_2 . Tá sa ďalej zmiešava s užitočnou CL zo vzorky a spolu sú spracované v PMT detektore. Rovnaký jav spôsobuje i dopad primárnych elektrónov na hrot vlákna. Pre demonštráciu tohto javu bola zmeraná CL mapa hrotu pomocou rastrovania elektrónovým zväzkom (obr. 3.15a). Zaujímavosťou je vysoká intenzita zmeranej CL v špičke hrotu, ktorá so vzdalovaním sa od neho rýchlo klesá. Jej intenzita navyše so zvyšujúcou sa energiou primárnych elektrónov narastá. Keďže ide o kombináciu tvorby CL,

nadviazania fotónov do jadra optického vlákna a ich detekcie pomocou PMT, ktorý má rôznu kvantovú účinnosť pre rôzne vlnové dĺžky [57], je pri nedostatku potrebných meraní ťažko vysvetliť, prečo tento jav nastáva. Viac indícií by pravdepodobne poskytlo meranie tohto typu CL za použitia parabolického zrkadla a spektrálnej analýzy (1.2.2).



Obr. 3.15: Rastrovanie elektrónovým zväzkom poskytuje zaujímavé informácie: a) mapa parazitnej CL (512×512 px) hrotu optického vlákna; b) hrot v blízkosti fosforeskujúcej vrstvy typu P43 - meraná intenzita CL klesá so vzdalovaním sa od hrotu. Parazitná CL hrotu sa neprejavuje v mape vďaka vhodne nastavenej citlivosti PMT detektoru. Pre lepšiu predstavu polohy vlákna je v CL mape (512×512 px) nakreslená čiarkovaná čiara. Použité hodnoty energie primárnych elektrónov sú uvedené v CL mapách.

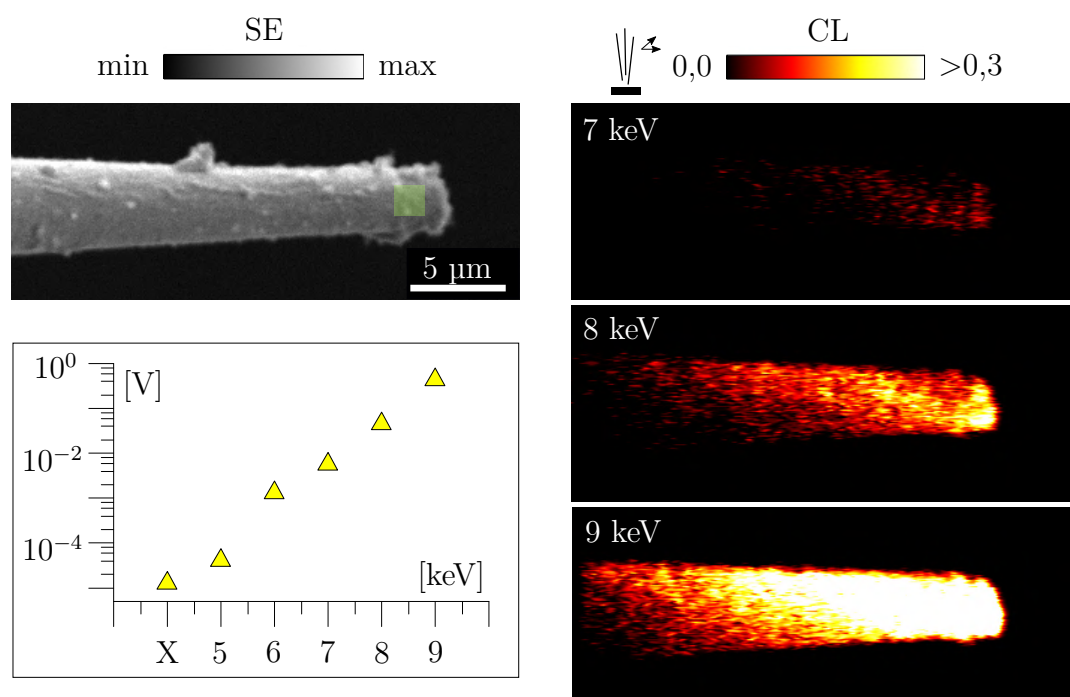
Pre potlačenie CL signálu z optického vlákna je možné vložiť pred vstup do PMT detektoru optické filtre (1.2.2), ako uvádza N. M. Haegel [20]. Vhodný výber optických fitrov je podmienený CL spektrom SiO₂ optického vlákna, ktoré vďaka dopovanému jadru môže byť pre rôzne typy vlákien rôznorodé. V tejto diplomovej práci sa však nepodarilo CL spektrum optického vlákna S405-XP (2.2) zmerať. Dostupný spektrometer HR2000 nemal dostatočnú citlivosť na nízky vstupný signál, ktorý bol prevýšený termálnym šumom zo snímacieho čipu a elektroniky spracujúcej signál. Je nutné však mať na pamäti, že filtrácia parazitnej CL z optického vlákna môže taktiež čiastočne utlmiť i signál zo vzorky. Dôležité je preto zvážiť vhodnosť použitého optického filtra. Eventuálne u iných typov optických vlákien, keď SiO₂ vykazuje CL mimo oblasti jeho prenosu, je táto parazitná zložka silne utlmená a nie je potrebné použiť optické filtre. V časti 3.3.2 bude viac diskutovaný vznik a potlačenie CL SiO₂ z optického vlákna naprášením zlatej vrstvy na jeho povrch.

Oblasť zberu CL optickým vláknom bez naprášenej zlatej vrstvy môže mať až niekoľko desiatok mikrometrov v priemere (obr. 3.15b). Hranice tejto oblasti vznikajú

akonáhle hodnoty intenzity CL klesnú pod prah detekovateľnosti PMT. Na veľkosť a tvar oblasti má stále vplyv spomínaná konvolúcia viacerých faktorov (topografia, miesto excitácie, rekombinačná oblasť, poloha alebo tvar hrotu optického vlákna a podobne) [60]. Z rovnakého dôvodu vznikajú i miesta s nízkou intenzitou, čo však nemusí nutne znamenať, že tieto miesta nevykazujú CL.

3.3.2 Meranie CL pokoveným optickým vláknom bez apertúry

Po naprášení zlatej vrstvy s hrúbkou približne 150 nm (3.2.4) na ladičku s vláknom bol potlačený efekt jej nabíjania. Prebytočný náboj je odvedený skrz šasi mikroskopu (3.2.5), ktoré je uzemnené. V tomto prípade už je tvorba parazitnej CL v hrote podmienená hrúbkou naprášenej zlatej vrstvy. Na obr. 3.16 je uvedená závislosť časovo spriemerovaného napätia na výstupe kontroléru PMT detektoru (pri nemennom nastavení citlivosti) od energie kolmo dopadajúcich primárnych elektrónov na povrch hrotu. S ich narastajúcou energiou sa zvyšuje aj signál z napäťového výstupu. Z grafu je možné usúdiť, že pri hrúbke zlatej vrstvy cca 150 nm tvoria elektróny (či už primárne alebo spätne odrazené) s energiou približne 6 keV (a viac) parazitnú CL v SiO₂ časti optického vlákna. Pri meraní mapy CL z hrotu bol tentoraz pre zmenu použitý neostrý hrot (obr. 3.16), kde bol pozorovaný rovnaký fenomén ako na obr. 3.15a.



Obr. 3.16: Mapy CL vzniknuté rastrovaním elektrónového zväzku po pokovenom hrote optického vlákna. S narastajúcou energiou dopadajúcich elektrónov rastie i intenzita CL, ktorej je v grafe priradené časovo spriemerované napätie na výstupe kontroléru PMT detektoru pri nemennej citlivosti. X značí hladinu šumu PMT detektoru pri dostatočnom tienení optického vlákna za neprebiehajúceho rastrovania. Napätie pri 5 keV sa dá považovať za hladinu šumu, keďže má rovnaký rád ako hodnota pri X. Excitácia hrotu prebiehala rastrovacím okienkom naznačeným priesvitným zeleným štvorcom.

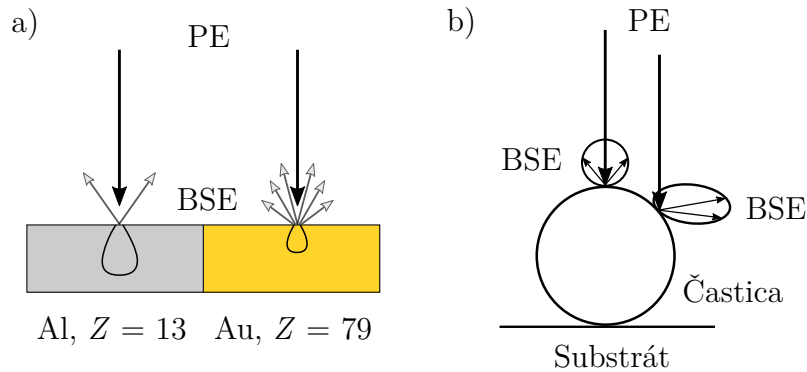
Teoretickým modelom, ktorý popisuje penetráciu dopadajúcich elektrónov skrz po-

vrch materiálu, sa zaoberali už K. Kanaya a S. Okayama [61]. Zistili, že elektróny s energiou E_0 (keV) penetrujú v materiáli s hustotou ρ (g/cm³), atómovým číslom Z a molárnou hmotnosťou A (g/mol) až do hĺbky R (nm) danej vzťahom

$$R = \frac{27,6A}{\rho Z^{8/9}} E_0^{5/3}. \quad (3.1)$$

Napríklad v porovnaní zlata (Au, $\rho = 19,3$ g/cm³, $Z = 79$, $A = 196,97$ g/mol) s hliníkom (Al, $\rho = 2,7$ g/cm³, $Z = 13$, $A = 26,98$ g/mol) dostávame pri $E_0 = 6$ keV postupne penetračné hĺbky približne 115 nm a 540 nm. Pri $E_0 = 7$ keV je to už 150 nm a 725 nm. Z tohto dôvodu sa pri výrobe SNOM sondy javí ako vhodnejšie zlato než hliník (2.1), u ktorého je viac potlačený vplyv elektrónov na tvorbu parazitnej CL. Navyše, vypočítané hodnoty pre zlato približne súhlasia so skutočnosťou. Nameraný signál už pri 6 keV (dopadajúce elektróny, ktoré prešli zlatou vrstvou, môžu mať stále dostatok energie, aby vybudili CL v SiO₂) môže znamenať, že naprášená zlatá vrstva mala hrúbku menšiu ako 150 nm. Ak by nastal vznik CL v zlate, pravdepodobne by bol tento signál zaznamenaný už pri energii elektrónov 5 keV a menej. Eventuálne i teoretický model nemusí presne opisovať skutočnosť, keďže autori publikovali, že vzťah 3.1 je pomerne presný pre energie E_0 od 10 keV do 1000 keV [61]. Pre naše účely nám však tento model poskytuje dostatočné informácie.

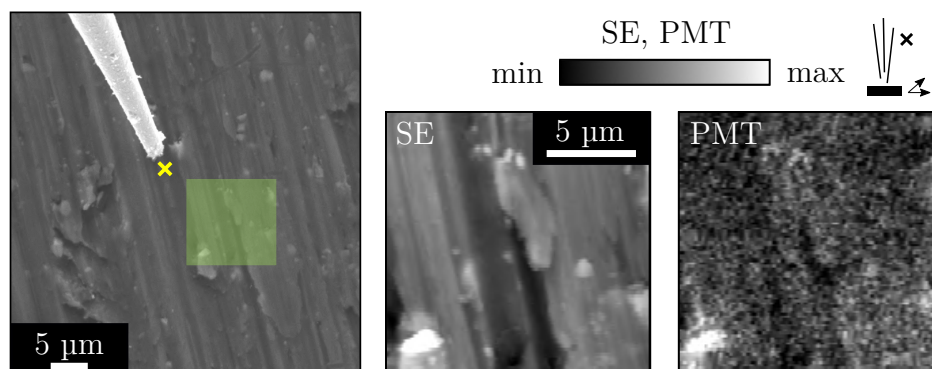
Počas reálnych experimentov dopad primárnych elektrónov na povrch hrotu optického vlákna nenastáva. Podiel na tvorbe parazitného signálu z CL optického vlákna majú teda BSE (SE sa na tejto tvorbe pravdepodobne nepodieľajú, keďže dosahujú energií rádovo v desiatkach eV a vďaka vytvorenému elektrickému poľu sú priťahované až k SE detektoru). BSE môžu dosahovať energiu od desiatok eV až po energiu primárnych elektrónov. Ich tvorba je podmienená najmä prvkovým zložením skúmaného materiálu (obr. 3.17a) a tvaru jeho topografie (obr. 3.17b) [62]. U ťažších prvkov je badateľnejší vznik BSE. Je to vidieť i na obrázku 3.9, kde je vyššia intenzita z BSE detektoru priradená práve zlatej vrstve.



Obr. 3.17: Schémy tvorby BSE: a) v závislosti od prvkového zloženia materiálu – tvorba BSE narastá s vyšším atómovým číslom prvku obsiahnutého v materiáli; b) tvorba BSE je silne ovplyvnená morfológickou členitosťou skúmaného materiálu – ich smerovosť závisí od uhla dopadu voči povrchu, na ktorý zväzok primárnych elektrónov (PE) dopadá, námet prevzatý z [63].

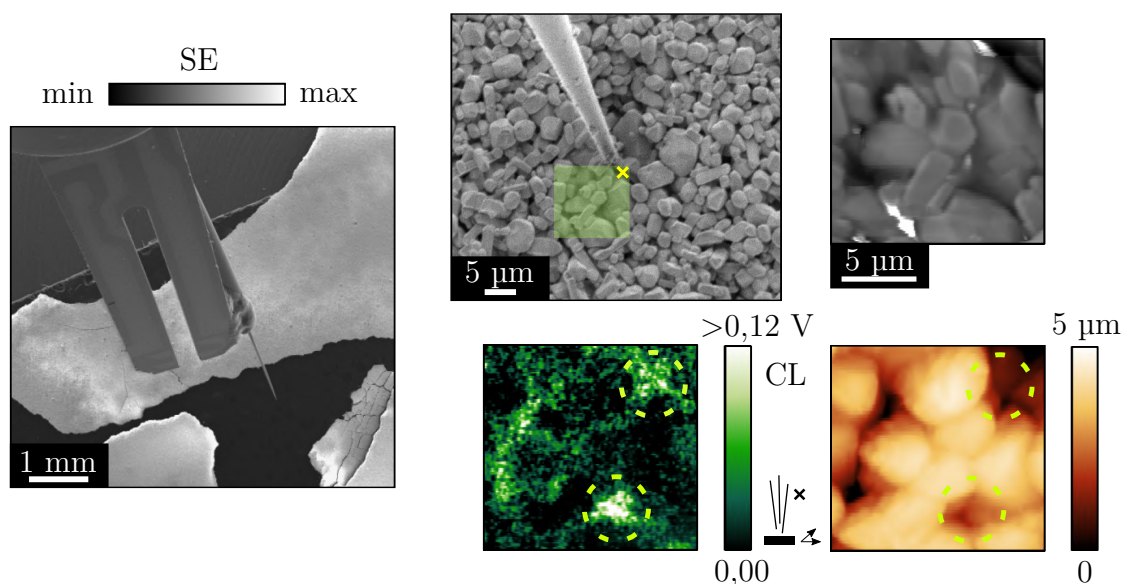
Po dopade BSE s energiou vyššou ako 6 keV na povrch hrotu optického vlákna je možné sledovať koreláciu parazitného signálu z PMT detektoru či už s topografiou alebo signálom z detektoru SE (zobrazujúceho najmä morfológické vlastnosti). Na obr. 3.18 je zmeraná mapa tohto typu signálu. Bol použitý elektrónový zväzok fokusovaný do bodu

a rastrovanie prebiehalo vzorkou. Mapa parazitnej CL zodpovedá signálu z detektoru SE. Jedná sa o povrch hliníkového držiaku pre vzorky. V prípade ťažšieho kovu ako hliník by bola intenzita signálu pravdepodobne vyššia [62]. Vhodne nastavená energia primárnych elektrónov by mala tento signál minimalizovať, či úplne potlačiť (obr. 3.16).



Obr. 3.18: Korelácia parazitného signálu z PMT vzniknutého tvorbou CL v SiO_2 časti optického vlákna so signálom z detektoru SE. Pri meraní bol použitý zväzok primárnych elektrónov s energiou 20 keV v statickej polohe približne 3 μm od hrotu (žltý kríž). Priesvitný zelený štvorec označuje polohu zmeranej oblasti povrchu hliníkového držiaku.

Pre detekciu optického signálu z fosforeskujúcej vrstvy typu P43 pokoveným hrotom (obr. 3.19) bolo nutné nastaviť 10-krát vyššiu citlivosť PMT detektoru ako v prípade na obr. 3.14. Pri porovnaní intenzity a nastavenej citlivosti u oboch máp je možné usúdiť, že signál z PMT detektoru, respektíve počet detegovaných impulzov, klesol viac ako 100-krát. Z dôvodu detekcie nízkeho signálu muselo prebiehať meranie pomalšie než v predošlých prípadoch a takisto rozlíšenie zmeranej mapy bolo zmenšené.



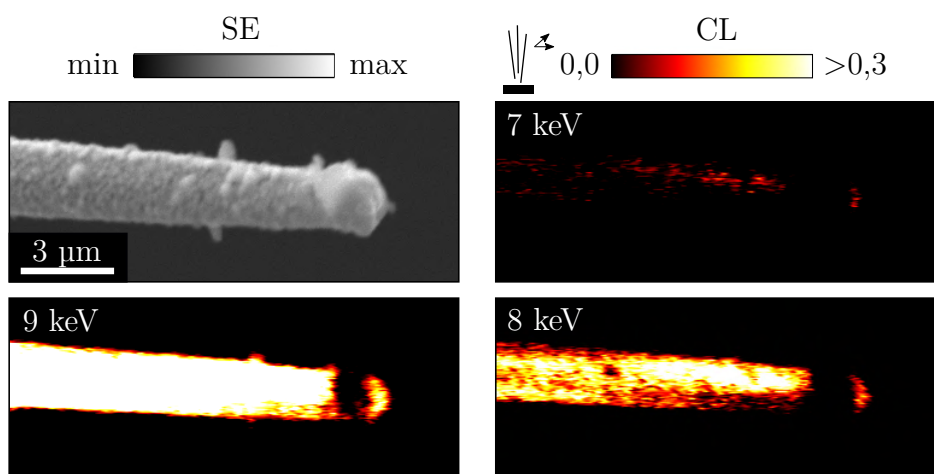
Obr. 3.19: Prudký pokles meranej intenzity CL fosforeskujúcej vrstvy za použitia pokoveného hrotu optického vlákna bez apertúry. Uvedený je i pohľad na pokovenú ladičku s vláknom. Energia primárnych elektrónov fokusovaných do bodu bola 5 keV. Žltý kríž znázorňuje miesto ich dopadu a priesvitný zelený štvorec zmeranú oblasť. Oblasť s vysokou detegovanou intenzitou CL sú vyznačené čiarkovanými kružnicami.

Vplyv BSE na tvorbu parazitného signálu môže byť vylúčený, pretože boli použité

primárne elektróny s energiou 5 keV (obr. 3.16). Vznik intenzívnych miest v CL mape, ktorá koreluje s topografiou, bol pravdepodobne spôsobený polohou hrotu voči mikrokryštálom. Fotóny generované viacerými mikrokryštálmi nachádzajúcimi sa v blízkom poli hrotu mohli penetrovať zlatou vrstvou a tým nastalo i viac detegovaných impulzov v PMT detektore. Podobným problémom sa zaoberali i B. N. Tugchin a ďalší [64], keď pozorovali, že bezapertúrnym SNOM hrotom v blízkom poli penetruje elektromagnetické pole skrz kovovú vrstvu.

3.3.3 Meranie CL pokoveným optickým vláknom s apertúrou

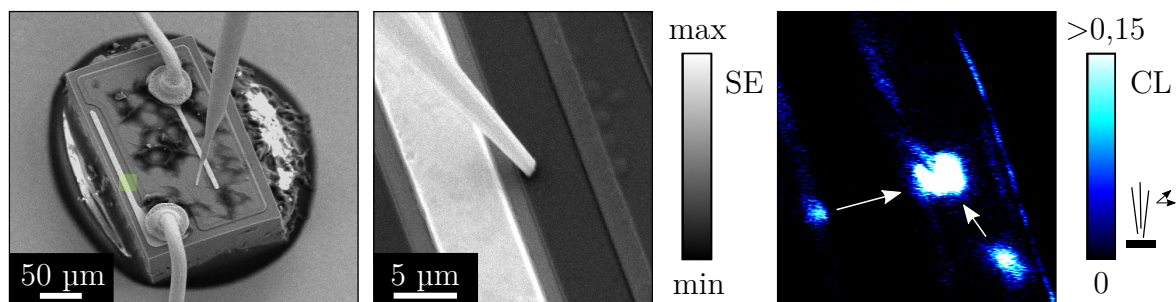
Po tvorbe apertúry na hrote (3.2.6) bol zaznamenaný nárast signálu. Veľkou výhodou je i potlačenie tvorby CL v SiO_2 časti hrotu optického vlákna naprášenou zlatou vrstvou. CL mapa tohto signálu nevykazovala v mieste apertúry (odhalené SiO_2) zvýšenú intenzitu. Naopak, sledovaním hrotu, ktorý vznikol ulomením po narazení do vzorky, bol zistený opačný fenomén (obr. 3.20). Časť hrotu s odhaleným SiO_2 vykazovala minimálnu tvorbu/detekciu parazitnej CL po dopade primárnych elektrónov. Transmisivita optického signálu týmto zlomeným hrotom bola pomerne vysoká, ako ukázali ďalšie merania. Dôvod, prečo však bola zaznamenaná nízka intenzita CL v oblasti apertúry, nie je jasný. Môže ísť napríklad o narušenie vnútornej štruktúry SiO_2 vzniknuté pnutím po náraze alebo o problém s naviazaním vzniknutej CL do jadra optického vlákna. Prípadne môže ísť aj o nabíjanie odhaleného SiO_2 , ktoré môže utlmovať detegovaný CL signál.



Obr. 3.20: Mapa parazitnej CL zlomeného hrotu optického vlákna po jeho pokovení. Apertúra (cca $\varnothing 1,5 \mu\text{m}$) vzniknutá ulomením pokoveného hrotu vykazuje nízku intenzitu CL i pri zvyšovaní energie primárnych elektrónov.

S vhodne vyrobenou sondou je možná pomerne komplexná charakterizácia rôznych materiálov. V nanotechnológiach sa môže jednať napríklad o rôzne polovodičové štruktúry [65] pripravované často na báze nitridu gálitého (GaN) [21, 66], či arzenidu gálitého (GaAs) [67]. Prípadne môže ísť o nanodrôty z oxidu zinočnatého (ZnO) [68] a podobne. Ako vhodná vzorka sa nám javila modrá LED na báze GaN, ktorá je ľahko dostupná. Neinvazívnym odleptaním polymérového krytu v chloroforme je možné získať nakontaktovanú štruktúru, ktorá na základe elektroluminiscencie (1.2) emituje svetlo prevažne v modrej časti spektra (obr. 3.21). Okrem iného je veľkou výhodou i pomerne

vysoká kvantová účinnosť fotokatódy PMT pre modré a ultrafialové svetlo, ktorá je približne 20 % (zatiaľ čo pre zelené asi 10 % a pre červené menej ako 1 %) [57].



Obr. 3.21: Štruktúra modrej LED a mapovanie difúzných vlastností nosičov náboja vláknom s apertúrou (cca $\varnothing 1,5 \mu\text{m}$). Pozorovateľné sú preferenčné miesta, z ktorých difundujú nosiče až k apertúre, kde rekombinujú a tvoria CL. Energia primárnych elektrónov bola 6,5 keV, čo sa prejavilo i tvorbou parazitného signálu v oblasti hrotu. Mapovanie CL prebiehalo rastrovaním elektrónového zväzku v oblasti vyznačenej priesvitným zeleným štvorcom s rozlíšením mapy 512×512 px.

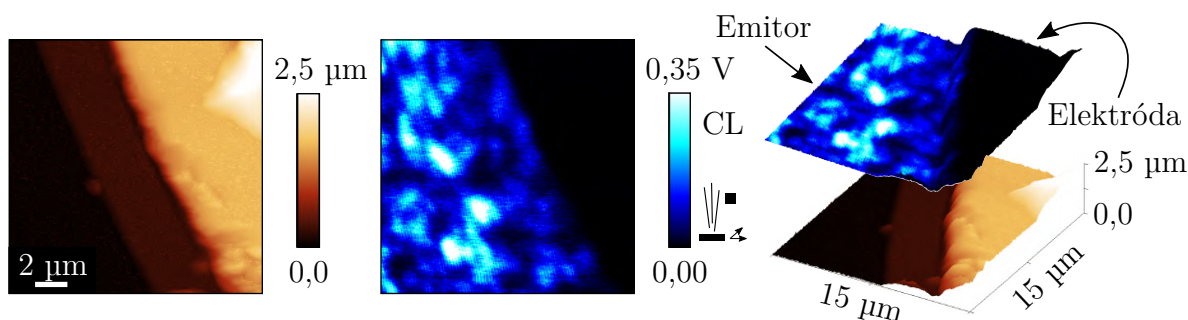
Vrstevnatá stavba LED predikuje difúziu nosičov náboja v rôznych smeroch. Rastrovaním elektrónového zväzku v okolí nehybného hrotu s apertúrou, ktorý sa nachádza v blízkosti napájacej elektródy LED, je možné túto difúziu mapovať (obr. 3.21). Detekcia optického signálu je najintenzívnejšia v okolí apertúry a so vzdalovaním od neho sa znižuje. Mimo tejto oblasti sú vidieť i preferenčné miesta, kde pravdepodobne nastáva vznik nosičov náboja, ktoré difundujú a bezprostredne pri apertúre rekombinujú, čím sa podieľajú na tvorbe CL signálu. Rovnako i pozdĺž jednotlivých vrstiev, pričom sa jedná o vrstvy z nitridu indito-gálitého (InGaN) a nitridu hlinito-gálitého (AlGaN) [69], nastáva podobný jav (svetlé čiary korelujúce so signálom zo SE detektoru).

Okrem difúzie je možné sledovať i CL emitore LED (obr. 3.22). Z nameranej CL mapy je zjavné, že rozloženie oblastí emitujúcich svetlo nie je homogénne. Oblasť zodpovedajúca kovovej elektróde korešponduje s vyvýšenou časťou zmeranej topografie. Nevykazuje žiadny CL signál, ako bolo i predpokladom. Výrazné pásiky v CL sú vytvorené rastrovacím okienkom (s veľkosťou cca $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$) v okolí hrotu. V niektorých momentoch bol CL signál minimálny, hlavne vtedy, keď dopadal zväzok elektrónov vo väčšej vzdialenosti od hrotu (najmä rohy skenovacieho okienka). To sa prejavilo i počas mapovania, kedy bol na napäťovom výstupe kontroléru PMT detektoru nízky signál.

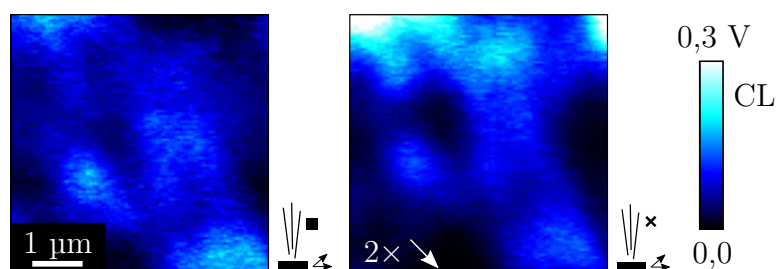
Otázkou rozlíšenia merania CL so SNOM sondou sa zaoberal už D. Pastré a ďalší [70]. Zistili, že merania sa odlišujú v závislosti od použitých energií primárnych elektrónov, kedy je veľkosť rekombinačných oblastí vzniknutých nosičov náboja rôzna. Navyše porovnávali i meranie v blízkom poli s meraním, keď sa hrot s apertúrou nachádzal niekoľko mikrometrov od povrchu vzorky. Z ich záverov možno usúdiť, že získané informácie z CL mapy kriticky závisia od nastavenia týchto parametrov počas merania.

Vplyv veľkosti excitačnej oblasti, konkrétne pri použití rastrovacieho okienka a elektrónového zväzku fokusovaného do bodu, je rovnako evidentný (obr. 3.23). Počas integračnej doby PMT detektoru, kedy su spracované detegované impulzy v danom bode, je pre zisk vysokej intenzity CL navhodnejšie, aby zväzok dopadal do bezprostrednej blízkosti apertúry. Pri rastrovacom okienku je táto vzdialenosť však premenlivá. To má za následok meranie nižšej CL intenzity ako v porovnaní s elektrónovým zväzkom fokusovaným do bodu tesne u apertúry. Nevýhodou u fokusovaného zväzku je

silný vplyv konvolúcie miesta dopadu elektrónov (excitácie), difúzie a rekombinačnej oblasti nosičov náboja a polohy apertúry. Rastrovacie okienko homogénne excituje oblasť v okolí hrotu a miesto zberu nastáva najmä v mieste, nad ktorým sa nachádza apertúra. V tomto prípade je meraná CL intenzita závislá prevažne od jej polohy. Oba prístupy majú svoje výhody i nevýhody a výsledné mapy CL sa môžu v niektorých prípadoch i líšiť.



Obr. 3.22: Mapovanie CL emitora modrej LED ukazuje nehomogénne rozloženie emitujúcich oblastí. Z topografie i korelujúcej CL mapy je jasne rozlíšiteľné rozhranie medzi emitorom a kovovou elektródou. Signál z SE detektoru pri rastrovaní vzorkou nebol zaznamenaný z dôvodu použitia rastrovacieho okienka v blízkosti apertúry (cca $\varnothing 1,5 \mu\text{m}$) hrotu. Energia primárnych elektrónov bola až 15 keV, čo znamená, že na tvorbe CL mapy sa podieľali i BSE, avšak v porovnaní s užitočným signálom je možné tento parazitný signál zanedbať.



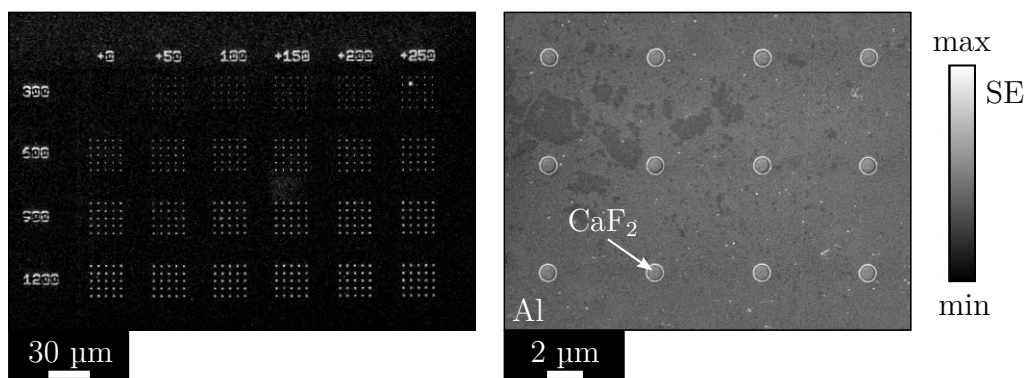
Obr. 3.23: Meranie CL rovnakej oblasti dvomi rôznymi prístupmi: pomocou rastrovacieho okienka s veľkosťou cca $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ (vľavo) a pomocou fokusovaného elektrónového zväzku do bodu (vpravo). V mape vpravo je skutočná hodnota intenzity dvakrát ($2\times$) vyššia ako udáva škála. Drift elektrónového zväzku voči hrotu v tomto prípade spôsobuje i pokles meranej CL intenzity. Smer poklesu je naznačený bielou šípkou. Energia primárnych elektrónov bola 15 keV.

Cieľom ďalších meraní bolo pozorovať štruktúry s veľkosťou blížiacou sa difrakčnému limitu⁵. Pre jednoduchosť experimentov a s uvažovaním rozlišovacej schopnosti SEM Vega2 bola vyrobená vzorka⁶ s vyleptanými otvormi v krycej hliníkovej vrstve (nízka tvorba BSE čiže i parazitného signálu, obr. 3.17a) s hrúbkou približne 130 nm na substráte CaF_2 , ktorý vykazuje intenzívnu CL v oblasti vlnových dĺžok modrého a ultrafialového svetla [56]. Krycia hliníková vrstva dostatočne zabraňuje vytvoreným fotónom prenikáť skrz nevyleptanú časť. Boli vytvorené polia kruhových, štvorcových

⁵Difrakčný limit je výsledkom difrakčných procesov a vyplýva z vlnovej povahy svetla. Limit dosahuje rádovo rovnakých hodnôt, ako je použitá vlnová dĺžka svetla.

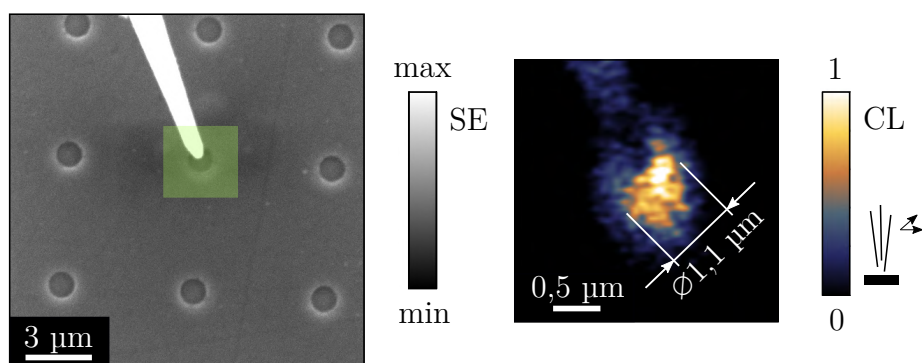
⁶Návrhom a výrobou vzorky za pomoci elektrónovej litografie a suchého leptania sa zaoberala Ing. Katarína Rovenská.

a trojuholníkových otvorov v hliníkovej vrstve. Dosahovali veľkostí cca od 300 nm až po 1500 nm s 50 nm inkrementom. Okrem spomenutých otvorov jednoduchých tvarov boli vytvorené i zložitejšie, ktoré dosahovali veľkostí až jednotiek mikrometrov. Tie však nie sú v tejto práci uvedené, pretože ich meranie neposkytlo žiadne ďalšie zaujímavé informácie. V otázke rozlíšenia poskytli dostatočné informácie otvory kruhového tvaru (obr. 3.24).



Obr. 3.24: Pole vyleptaných kruhových otvorov v krycej hliníkovej (Al) vrstve na substráte CaF_2 s intenzívnou CL. Snímky boli získané pomocou SEM Verios 460L od firmy Thermo Fisher Scientific na CEITEC VUT [71].

Pre získanie vysokého rozlíšenia mapy CL je zásadná veľkosť použitej apertúry (2.1). Rovnako sa to týka i ostrosti hrotu a laterálneho rozlíšenia topografie. Preto pri meraní vyleptaných otvorov bola použitá sonda s apertúrou s priemerom cca 500 nm, i keď by bolo vhodnejšie použiť i menšie rozmery⁷. Prvotným záujmom bolo meranie rozloženia CL intenzity zo substrátu CaF_2 obnaženého kruhovým otvorom. Hrot s apertúrou sa nachádzal nehybne v tesnej blízkosti otvoru s priemerom cca 1,1 µm (obr. 3.25). Rastrovaním elektrónového zväzku bola postupne vykresľovaná mapa CL.

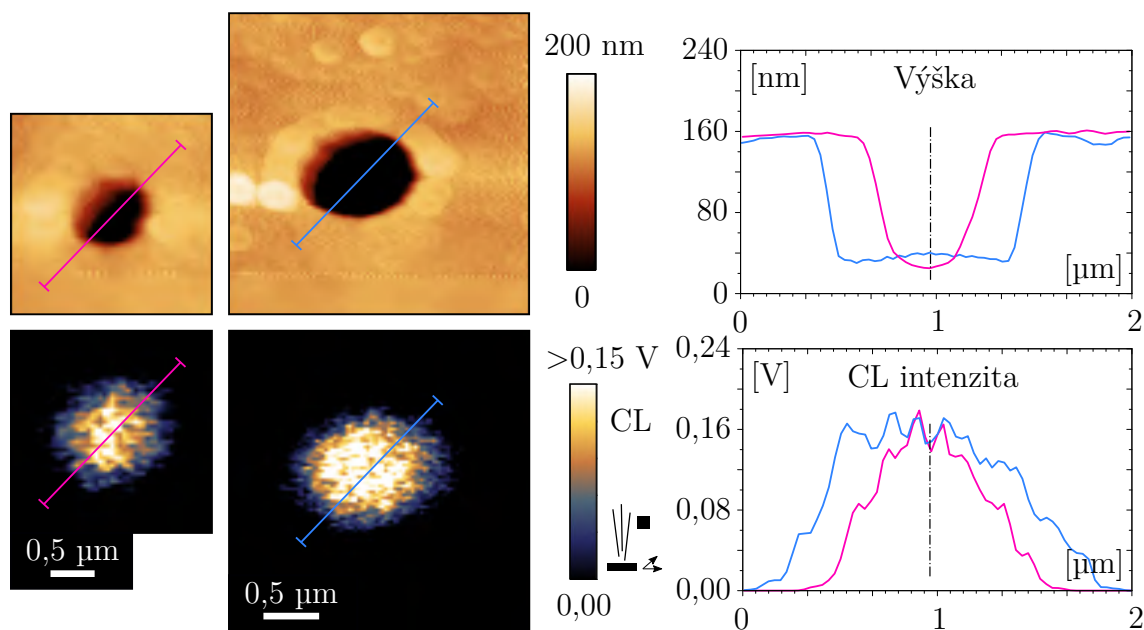


Obr. 3.25: CL mapa vzniknutá rastrovaním elektrónového zväzku v okolí kruhového otvoru v hliníkovej vrstve s priemerom približne 1,1 µm, nad ktorou sa nehybne nachádzal hrot s apertúrou. Energia primárnych elektrónov bola 10 keV a stopa zväzku dosahovala veľkosti až cca 110 nm. Pozorovateľný je i signál po dopade elektrónov na optické vlákno. Priesvitný zelený štvorec označuje zmeranú oblasť. Pri spracovaní dát CL mapy bol použitý vyhladzovací filter v softvéri Gwyddion.

⁷V tom prípade by sa už jednalo o klasické SNOM sondy (2.1).

Pri veľkom zväčšení v SEM Vega2 sa markantne prejavuje drift elektrónového zväzku (eliptický tvar štruktúry v CL mape). Čím dlhšie trvá zber signálu pri vykresľovaní mapy, tým je tento prejav driftu výraznejší. Veľkosť stopy elektrónového zväzku v SEM Vega2 pri používanej pracovnej vzdialenosti asi 18 mm dosahuje až 100 nm i viac, v závislosti od prúdu a energie elektrónového zväzku. Výsledné rozlíšenie CL mapy je ovplyvnené i touto skutočnosťou. Rozhranie medzi vyleptaným otvorom a nevyleptanou hliníkovou vrstvou nie je u takýchto malých rozmerov jasne rozlíšiteľné.

Meranie topografie takýchto malých otvorov za súčasného zberu CL pochádzajúceho zo substrátu ukázalo i nedostatky, ktoré vzniknú pri použití neostrého hrotu s veľkou apertúrou. So zmenšujúcou sa veľkosťou otvorov sú menej pozorovateľné topografické detaily, čo je počas merania spôsobené konvolúciou tvaru hrotu a povrchu vzorky. Pri kruhových otvoroch s priermi cca 700 nm a 1100 nm (obr. 3.26) je tento jav pomerne znateľný. Topografia štruktúry s väčším priemerom vykazuje väčšiu ostrosť výbežku. Čo sa týka mapy CL, tak centráram oboch štruktúr zodpovedá maximum zmeranej CL intenzity. Jeho hodnota na napäťovom výstupe kontroléru PMT detektoru je v oboch prípadoch zhruba 0,16 V. U oboch štruktúr sa prejavuje rovnaký fenomén poklesu intenzity. Je to podmienené tým, že sonda s veľkou apertúrou s priemerom až 500 nm má nižšiu rozlišovaciu schopnosť ako klasická SNOM sonda (2.1). Rovnaký podiel na tom môže mať aj excitácia vo veľkej oblasti pomocou rastrovacieho okienka s veľkosťou cca $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Eventuálne môže hrať rolu i difrakcia emitovaného svetla v okolí rozhrania vyleptanej a nevyleptanej časti.



Obr. 3.26: Topografia a CL mapa vyleptaných kruhových otvorov v krycej hliníkovej vrstve obnažujúcich CaF_2 s veľkosťami približne 700 nm a 1100 nm. Excitácia prebiehala pomocou rastrovacieho okienka s energiou primárnych elektrónov s energiou až 10 keV počas rastrovania vzorkou. Zmeraná hĺbka otvorov súhlasí zhruba s hrúbkou hliníkovej vrstvy. Uvedené sú i profily topografie a intenzity CL.

Záver

V rámci predloženej diplomovej práce bol pojednávaný verejnosti menej známy prístup merania CL, ktorým sa zaoberali i skupiny M. Troyona, R. M. Cramera a ďalší. Jedná sa o prvé merania CPEM techniky v kombinácii s CL, ktoré sa uskutočnili v rámci ÚFI FSI VUT. V porovnaní s technikami, ktoré sú v súčasnosti komerčne široko využívané, má tento prístup niekoľko výhod i nevýhod. Veľkým benefitom môže byť získavanie informácií o difúznej dĺžke nosičov náboja v skúmanom materiáli alebo charakterizácia jeho vlastností v blízkom poli. Problémom však môže byť samotná potreba SPM aparátu, ktorý musí byť kompatibilný s elektrónovým mikroskopom, alebo špeciálne vyrobená sonda, ktorú je možné vyrobiť na báze optického vlákna. Navyše samotná prítomnosť tejto sondy v tesnej blízkosti miesta, v ktorom je CL signál generovaný, môže tento signál ďalej ovplyvňovať, prípadne vnášať doň parazitnú zložku.

Hlavným pilierom tejto práce bola práve tvorba sondy, ktorá dokáže pracovať vo vákuu a jej prítomnosť nedeformuje obraz získaný pomocou SEM. Pri tvorbe sondy (3.2) bolo použité vyleptané optické vlákno a kremenná ladička (klasicky používaná v technike SNOM), ktorá sa povrstvovala nevodivou i vodivou vrstvou pre lepšiu kompatibilitu s elektrónovým mikroskopom. Pri tvorbe nevodivej vrstvy bola použitá depozícia parylénu (1.3), ktorá prebehla na CEITEC VUT. Vodivá zlatá vrstva bola vytvorená naprašovaním pomocou IBS (1.4) v depozičnej aparatúre na ÚFI FSI VUT. Poslednou úpravou sond bola tvorba apertúry pomocou techniky FIB v zariadení FIB-SEM Lyra3 na CEITEC VUT.

Pre osvojenie si techniky merania CL boli najprv použité nepokovené optické vlákna (3.3.1), pričom bolo badateľné, že samotné vlákno po dopade elektrónov na jeho povrch tvorí CL signál. Tento jav je možné pri nízkych energiách elektrónov sčasti potlačiť pokovením vlákna. V prípade, keď hrot optického vlákna nie je zakončený apertúrou (3.3.2), vniká do vlákna iba malá časť CL signálu. Naopak, po vytvorení apertúry (približne 600 nm a viac) bol tento signál pomerne intenzívny (3.3.3). Veľkosť vyrobených apertúr bola niekoľkonásobne väčšia ako u bežne používaných SNOM sond, čo však malo za následok nízke priestorové (laterálne) rozlíšenie zaznamenatej mapy CL signálu. Pri meraní boli použité rôzne typy vzoriek. V prvých meraniach bola použitá fosforeskujúca vrstva typu P43, neskôr bola použitá modrá LED a štruktúry v hliníkovej vrstve na CaF_2 substráte.

Porovnanie výsledkov nameraných optickým vláknom a komerčne dostupnými technikami (1.2.2) sa nepodarilo realizovať. Umožnilo by to potvrdiť správnosť výsledkov, prípadne zistiť, ako veľmi ich ovplyvňuje členitosť topografie alebo prítomnosť optického vlákna v tesnej blízkosti vzorky. Čiastočnú odpoveď poskytujú vedecké príspevky skupiny R. Heiderhoffa. V rámci ÚFI FSI VUT a CEITEC VUT nie je však k dispozícii SEM, ktorý by pomocou parabolického, respektíve eliptického zrkadla, umožňoval zber CL.

V budúcnosti je v pláne výroba kvalitnejších sond, pričom sa bude jednať o SNOM sondy s apertúrami s veľkosťou približne sto nanometrov, čím by sa malo zvýšiť laterálne rozlíšenie mapy CL signálu. Tieto sondy by mohli byť navyše tvorené optickým vláknom so širokou spektrálnou oblasťou prenosu svetla (napríklad by mohlo ísť o optické vlákno na báze fotonického kryštálu). Pri takto vyrobených sondách sa naskytá možnosť pozorovania plazmonických štruktúr v blízkom poli, avšak k ich zobrazeniu je potrebný SEM s veľmi malou stopou elektrónového zväzku (jednotky nm), ktorý má vyššiu rozlišovaciu schopnosť ako použitý SEM Vega2. Použitie dostatočne citlivého spektrometru by mohlo umožniť i blízkopolený zber spektier takýchto štruktúr. Rovnako by bolo možné zmerať spektrum parazitnej CL od optického vlákna, ktorá by mohla byť potlačená vhodnými optickými filtermi. V prípade vzoriek vykazujúcich nízku intenzitu CL je možné použiť synchrónnu (*lock-in*) detekciu s vychyľovaním elektrónového zväzku (*beam blanking*) ako referenčný signál. Tento typ detekcie zvyšuje pomer signál-šum, avšak je možný iba u niektorých SEM, ktoré by umožňovali externý vstup pre vychyľovanie zväzku. Tvorba CL a jej rozlíšenie je okrem iného i silne podmienená prúdovou hustotou v elektrónovom zväzku. Preto pri ďalších meraniach je v pláne použiť SEM s autoemisným zdrojom elektrónov, ako je napríklad SEM Mira3 rovnako ponúkaný firmou TESCAN Brno, s.r.o., ktorý sa nachádza na CEITEC VUT. A v neposlednom rade by mohlo ísť o koncept rastrovania sondou, v tom prípade je nutná konštrukčná úprava SPM LiteScope. S takto univerzálne pripraveným SPM i SNOM sondou by bolo možné komplexne charakterizovať rôzne materiály alebo štruktúry s veľkosťou pod i nad difrakčným limitom. V súčasnosti i v rámci doktorského štúdia bude týmto rôznym prístupom venovaná pozornosť. Z časových dôvodov však nebolo možné sa im venovať v tejto diplomovej práci.

Použité zdroje

- [1] KEROUAC, J.: *On the Road*. New York: Penguin, 1976. 320 s.
- [2] ČERNEK, O.: *Využití speciálního optického vlákna v komoře elektronového mikroskopu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 43 s. Vedúci bakalárskej práce Ing. Michal Pavera, Ph.D.
- [3] NenoVision: Correlative Probe and Electron Microscopy, [online] [cit. 30. 3. 2020]
URL: <https://www.nenovision.com/litescope/litescopetm/cpem/>
- [4] NenoVision: Main benefits, [online] [cit. 30. 3. 2020]
URL: <https://www.nenovision.com/litescope/litescopetm/main-benefits/#tabs>
- [5] MIRONOV, V. L.: *Fundamentals of the scanning probe microscopy*. Russian Academy of Science, Nizhny Novgorod, The textbook for students, 2004, 96 s.
- [6] NenoVision: Technical specification, [online] [cit. 30. 3. 2020]
URL: <https://www.nenovision.com/litescope/litescopetm/technical-specification/>
- [7] NenoVision: Probes, [online] [cit. 30. 3. 2020]
URL: <https://www.nenovision.com/litescope/litescopetm/probes/#tabs>
- [8] Electronics Tutorials: Wheatstone Bridge, [online] [cit. 30. 3. 2020]
URL: [URL:https://www.electronics-tutorials.ws/blog/wheatstone-bridge.html](https://www.electronics-tutorials.ws/blog/wheatstone-bridge.html)
- [9] NEUMAN, J., NOVÁČEK, Z., PAVERA, M., et al.: *Experimental optimization of power-function-shaped drive pulse for stick-slip piezo actuators*. Precision Engineering, 2015: s. 187–194.
- [10] NenoVision: Measurement modes, [online] [cit. 9. 4. 2020]
URL: <https://www.nenovision.com/runtime/cache/litescope-measurement-modes-642e19dd4e4c1c096f6156b39a82120c.pdf>
- [11] HEGROVÁ, V.: *Aplikace korelativní AFM/SEM mikroskopie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 64 s. Vedúci diplomovej práce Ing. Martin Konečný.
- [12] NOVOTNÁ, V., HORÁK, J., KONEČNÝ, M., et al.: *AFM-in-SEM as a Tool for Comprehensive Sample Surface Analysis*. MICROSCOPY TODAY , p. 38 - 9., 2020.

- [13] Švarc, I.: *Základy automatizace*. Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., Brno, skriptá, 2002, 102 s.
- [14] GUSCIK, A.: *Cathodoluminescence and its application in the planetary sciences*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. ISBN 978-3-540-87528-4.
- [15] YACOBI, B. G., HOLT, D. B.: *Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids*. Springer Science a Business Media New York, 1990. ISBN 978-1-4757-9595-0.
- [16] PELANT, I., VALENTA, J.: *Luminiscenční spektroskopie. I, Objemové krystalické polovodiče*. Praha: Academia, 2006. ISBN 80-200-1447-0.
- [17] GAFT, M., REISFELD, R., PANCZER, G.: *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005. ISBN 978-3-540-21918-7.
- [18] TROYON, M., PASTRE, D., JOUART, J. P., et al.: *Scanning near-field cathodoluminescence microscopy*. Ultramicroscopy, 1998, 75:15-21.
- [19] CRAMER, R.M., EBINGHAUS, V., HEIDERHOFF, R., et al.: *Near-field detection cathodoluminescence investigations*. Jour. Phys. D: Applied Physics 1998;31:1918–22.
- [20] HAEGEL, N. M.: *Integrating electron and near-field optics: dual vision for the nanoworld*. Nanophotonics, 2013, r. 3: 1-2.
- [21] BAIRD, L., ONG, C.P., COLE, R.A., et al.: *Transport imaging for contact-free measurements of minority carrier diffusion in GaN, GaN/AlGaIn and GaN/InGaIn core-shell nanowires*. Applied Physics Letter 2011; 98:132104.
- [22] Gatan: Cathodoluminescence, [online] [cit. 23. 3. 2020]
URL: <https://www.gatan.com/techniques/cathodoluminescence>
- [23] FORTIN, J. B., LU, T.: *Chemical vapor deposition polymerization: the growth and properties of parylene thin films*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004, 102 s. ISBN 14-020-7688-6.
- [24] PIERSON, H. O.: *Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology, and applications*. 2nd ed. Norwich: Noyes Publications, 1999, 482 s. ISBN 08-155-1432-8.
- [25] Specialty Coating Systems: SCS Parylene Properties, [online] [cit. 12. 4. 2020]
URL: <https://scscoatings.com/parylene-coatings/parylene-expertise/parylene-properties/>
- [26] GORHAM, W. F.: *A New, General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly-p-xylylenes*. Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry, 1966.
- [27] SemiStar Corp.: Specialty Coating Systems PDS 2010 Parylene Coating System, [online] [cit. 16. 3. 2020]
URL: [http://www.semistarcorp.com/product/specialty-coating-systems-pds-2010-parylene-coating-system/#prettyPhoto\[product-gallery\]/0/](http://www.semistarcorp.com/product/specialty-coating-systems-pds-2010-parylene-coating-system/#prettyPhoto[product-gallery]/0/)

- [28] Apacer: IP57 Nano Coating, [online] [cit. 16. 3. 2020]
URL: <https://industrial.apacer.com/en-ww/Technology/Nano-Coating>
- [29] Medical Design and Outsourcing: Parylene coating helps extend life of medical sensors, [online] [cit. 16. 3. 2020]
URL: <https://www.medicaldesignandoutsourcing.com/parylene-coating-helps-extend-life-of-medical-sensors/>
- [30] Specialty Coating Systems: SCS Labcoter® 2 Parylene Deposition System, [online] [cit. 13. 4. 2020]
URL: <https://scscoatings.com/equipment/product-lines/parylene-coating-equipment/labcoter/>
- [31] Encyclopædia Britannica: Pyrolysis, [online] [cit. 13. 4. 2020]
URL: <https://www.britannica.com/science/pyrolysis>
- [32] Denton Vacuum: What is Ion Beam Deposition?, [online] [cit. 14. 4. 2020]
URL: <https://www.dentonvacuum.com/what-is-ion-beam-deposition/>
- [33] Tectra: Thickness measurement, [online] [cit. 14. 4. 2020]
URL: <https://tectra.de/deposition-progress/thickness-measurement/>
- [34] RUSŇÁK, K.: Fyzika a technika vakuu, [online] [cit. 14. 4. 2020]
URL: <https://kfy.zcu.cz/export/sites/kfy/dokumenty/AFY/skripta.fytv.pdf>
- [35] TURNER, D. R.: *Etch Procedure for Optical Fibers*. US patent 4469554, (1984).
- [36] STÖCKLE, R., FOKAS, C., DECKERT, V., et al.: *High-quality near-field optical probes by tube etching*. Applied Physics Letters, r. 75, č. 2, 1999: s. 160–162, ISSN 0003-6951.
- [37] SESHAN, K.: *Handbook of Thin Film Deposition*. NOYES PUBLICATIONS, William Andrew Publishing, Norwich NY, U.S.A., 2002, Second Edition, 607 s. ISBN 978-1-4377-7873-1.
- [38] VOLZ, S.: *Thermal Nanosystems and Nanomaterials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009, 588 s., ISBN-978-3-642-04257-7.
- [39] Hackaday.io: Quartz tuning fork decapping, [online] [cit. 29. 4. 2020]
URL: <https://hackaday.io/project/5713-frequency-modulated-atomic-force-microscope/log/44776-quartz-tuning-fork-decapping>
- [40] DURKAN, C., SHVETS, I. V.: *Study of shear force as a distance regulation mechanism for scanning near-field optical microscopy*. Journal of Applied Physics, American Institute of Physics, 1996.
- [41] Nanonics Imaging Ltd: NSOM (SNOM) probes, [online] [cit. 30. 4. 2020]
URL: <https://www.nanonics.co.il/products/nsom-snom-probes>
- [42] COURJON, D., BAINER, C.: *Near field microscopy and near field optics*. Rep. Prog. Phys. 57, 1994.

- [43] Thorlabs: S405-XP - Single Mode Optical Fiber, 400 - 680 nm, Ø125 µm Cladding, [online] [cit. 27. 4. 2020]
URL: <https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=S405-XP>
- [44] ABRAHAM, E. R. I., CORNELL, E. A.: *Teflon feedthrough for coupling optical fibers into ultrahigh vacuum systems*. Applied Optics, 37(10), 1762, 1998.
- [45] SCRIVEN, L. E.: *Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating*. MRS Proceedings, 121.
- [46] KRPENSKÝ, J.: *Interakce mezi SNOM hrotem a blízkým elektromagnetickým polem*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2020. 53 s. Vedúci bakalárskej práce Ing. Petr Dvořák, Ph.D.
- [47] KAUFMAN H. R.: *Technology and applications of broad-beam ion sources used in sputtering*. Journal of Vacuum Science and Technology 21, American Vacuum, 1982.
- [48] PAVERA, M.: *Řízení depozičního procesu pomocí počítače*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 46 s. Vedúci bakalárskej práce Ing. Michal Urbánek, Ph.D.
- [49] PAVERA, M.: *Automatizace a řízení depozice multivrstev metodou IBS/IBAD*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 89 s. Vedúci diplomovej práce Ing. Michal Urbánek, Ph.D.
- [50] DVOŘÁK, P.: *Nanofotonika*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 134 s. Vedúci dizertačnej práce prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
- [51] DEKKER, A. J.: *Solid State Physics*. Palgrave, London, 1981, 540 s., ISBN-978-0-333-10623-5.
- [52] NenoVision: Accessories, [online] [cit. 22. 12. 2020]
URL: <https://www.nenovision.com/litescopetm/accessories/>
- [53] CEITEC: Focused Ion Beam/Scanning Electron Microscope TESCAN LYRA3 (LYRA), [online] [cit. 8. 4. 2021]
URL: <https://www.ceitec.eu/focused-ion-beam-scanning-electron-microscope-tescan-lyra3/e11531an>
- [54] VOLKERT, C.A., MINOR, A. M.: *Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining*. MRS Bulletin, 32(05), 2007.
- [55] KARIM, M.A.: *Electro-Optical Displays*. New York: M. Dekker, 1992.
- [56] AOKI, T., GARVIE, L. A. J., REZ, P.: *Observation of color center peaks in calcium fluoride*. Ultramicroscopy, vol. 153, 2015, p. 40.
- [57] PerkinElmer Optoelectronics: MP900, Ultra High Sensitivity Gateable Photon Counting Module, technická dokumentácia od výrobcu.

- [58] Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software, [online] [cit. 29. 4. 2021]
URL: <http://gwyddion.net>
- [59] MAXMAX: X-Ray Phosphors, [online] [cit. 15. 4. 2021]
URL: <https://maxmax.com/phosphorsdyesandinks/x-ray-phosphors>
- [60] HEIDERHOFF, R., SERGEEV, O., LIU, Y., et al.: *Comparison between standard and near-field cathodoluminescence*. Journal of Crystal Growth, 210(1-3), 303–306, 2000.
- [61] KANAYA, K., OKAYAMA, S.: *Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets*. Journal of Physics D: Applied Physics, 5(1), 43–58, 1972.
- [62] REIMER, L.: *Scanning Electron Microscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998, 529 s., ISBN-978-3-540-63976-3.
- [63] ENGELSEN D. den, HARRIS, P. G., IRELAND, T. G., et al.: *Contrast and decay of cathodoluminescence from phosphor particles in a scanning electron microscope*. Ultramicroscopy, 157, 27–34, 2015.
- [64] TUGCHIN, B. N., JANUNTS, N., KLEIN, A. E., et al.: *Plasmonic Tip Based on Excitation of Radially Polarized Conical Surface Plasmon Polariton for Detecting Longitudinal and Transversal Fields*. ACS Photonics, 2(10), 1468–1475, 2015.
- [65] PASTRÉ, D., TROYON, M.: *Scanning near-field cathodoluminescence microscopy for semiconductor investigations: A theoretical study*. Journal of Applied Physics, 86(8), 4326–4332, 1999.
- [66] NOGALES, E., JOACHIMSTHALER, I., HEIDERHOFF, R., et al.: *Near-field cathodoluminescence studies on n-doped gallium nitride films*. Journal of Applied Physics, 92(2), 976–978, 2002.
- [67] HAEGEL, N. M., LOW, C. H., BAIRD, L., et al.: *Transport imaging with near-field scanning optical microscopy*. Scanning Microscopy, 2009.
- [68] HAEGEL, N. M., CHISHOLM, D. J., COLE, R. A.: *Imaging transport in nanowires using near-field detection of light*. Journal of Crystal Growth, 352(1), 218–223, 2012.
- [69] NAKAMURA, S., SENOH, M., IWASA, N.: *High-Brightness InGaN Blue, Green and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structures*. Japanese Journal of Applied Physics, 34(Part 2, No. 7A), L797–L799, 1995.
- [70] PASTRÉ, D., BUBENDORFF, J. L., TROYON, M.: *Resolution in scanning near-field cathodoluminescence microscopy*. Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 18(3), 1138, 2000.
- [71] CEITEC: High resolution Scanning Electron Microscope FEI Verios 460L (VERIOS), [online] [cit. 25. 4. 2021]
URL: <https://www.ceitec.cz/high-resolution-scanning-electron-microscope-fei-verios-460l/e1170>

Zoznam skratiek

AFM	Atomic Force Microscopy – Mikroskopia atomárnych síl
BSE	Backscattered Electrons – Spätne odrazené elektróny
CCD	Charge-coupled Device
CEITEC	Central European Institute of Technology – Stredoeurópsky technologický inštitút
CL	Cathodoluminescence – Katódoluminiscencia
CPEM	Correlative Probe and Electron Microscopy – Korelatívna sondová a elektrónová mikroskopia
CRT	Cathode-ray Tube
CVD	Chemical Vapour Deposition – Chemická depozícia z plynnej fáze
EDX	Energy Dispersive X-Ray spectroscopy - Röntgenová energiovo-disperzívna spektroskopia
FIB	Focused Ion Beam – Fokusovaný iónový zväzok
FSI	Fakulta strojného inžinierstva
GIS	Gas Injection System – Systém vstrekovania plynu
IBS	Ion Beam Sputtering - Naprašovanie iónovým zväzkom
IBAD	Ion Beam Assisted Deposition - Naprašovanie za použitia asistujúceho iónového zväzku
MFM	Magnetic Force Microscopy – Mikroskopia magnetických síl
PMT	Photomultiplier tube - Fotonásobič
RTG	Röntgenové žiarenie
SE	Secondary Electrons – Sekundárne elektróny
SEM	Scanning Electron Microscopy – Rastrovacia elektrónová mikroskopia
STM	Scanning Tunneling Microscopy – Rastrovacia tunelovacia mikroskopia
SNOM	Scanning Near-field Optical Microscopy – Rastrovacia optická mikroskopia v blízkom poli
SPM	Scanning Probe Microscopy – Rastrovacia sondová mikroskopia
TEM	Transmission Electron Microscopy – Transmisná elektrónová mikroskopia

ÚFI Ústav fyzikálneho inžinierstva
VUT Vysoké učení technické